This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

Die

Herstellung der Leder

in ihren

chemischen und physikalischen Vorgängen.

Von

J. C. H. Lietzmann,
Gerber.
(Inhaber der großen goldenen Medaille des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen.)

Dritte Auflage.

Mit 13 mikroskopischen Ansichten.

Berlin.
Verlag von Theobald Grieben.

TS
965
.L72
1880

Die

Herstellung der Leder

in ihren

chemischen und physikalischen Vorgängen.

Von

J. C. H. Lietzmann,
Gerber.
(Inhaber der großen goldenen Medaille des Vereins zur Beförderung des Gewerbfleißes in Preußen.)

Dritte Auflage.

Mit 13 mikroskopischen Ansichten.

Berlin.
Verlag von Theobald Grieben.
1880.

TS
965
.L72
1880

Gift
Mr. David Mellor
3-31-1932

Inhalt.

	Seite
Die Abstammung des Wortes „Gerben"	1
Geschichtliches über das Leder und seine Herstellung und über hierhergehörige Fabrikate	3
Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Herstellung der Leder und hierher gehöriger Fabrikate	20
Die Lohgerberei	61
Sohlleder	61
Lohgares Oberleder	81
Die Weißgerberei	110
Die Sämischgarleder-Bereitung	152
Die Fettgarleder-Bereitung	168
Die Herstellung von Trommelfell und Pergament	177
Schema, wie sich sämmtliche Leder ihrer Bereitungsweise nach wissenschaftlich klassificiren	184
Schnellgerb-Methoden	185
Die Stoffe, mit deren Hilfe aus der rohen Haut das fertige Fabrikat hergestellt wird	239
Gerbsäure-Bestimmungen	329
Gedrängtes Verzeichniß der besprochenen Stoffe	445

11-9-38. MRT

Die Abstammung des Wortes „Gerben".

Es ist wohl unzweifelhaft, daß das Wort Gerben von dem altdeutschen Worte garo, garaw herstammt und somit richtiger Gaerben geschrieben werden müßte.

Trotzdem finden wir bereits im Mittelhochdeutschen das Wort gerwen, und heute ist es allgemeiner Gebrauch, Gerben, Gerberei mit einem e zu schreiben.

Ueber die Abstammung des Wortes Gerben finden wir in der Allgemeinen Encyclopädie der Wissenschaften und Künste Theil 60, S. 323 Folgendes:

Gerben, (sprachlich) eigentlich Gaerben, stammt von der Wurzel gar ab.

Das hochdeutsche Wort garo, garaw drückt fertigmachen, bereiten aus. Das althochdeutsche Zeitwort garawjen (angelsächsisch gearvjan) bedeutet praeparare, ornare, indusiare. Im althochdeutschen Sprachschatz von Graff, Theil IV. S. 243 und 245 wird das Wort garawjan mit unserm heutigen Gerben wiedergegeben.

Im Schwabenspiegel hingegen heißt es Kapitel 386: der Richter soll zwei Boten senden, die da fechten, daß man sie also gerwe nach rechter Gewohnheit; und hier ist das Wort gerwe bereits mit einem e geschrieben und heißt ausrüsten, ihren Körper bedecken.

In dem Bremisch-niedersächsischen Wörterbuch Theil II., Seite 485 finden wir den in den ober- und niedersächsischen Gegenden gebräuchlichen Ausdruck für Sacristei „Gaerbe-Kammer", niedersächsisch „Garwe-Kammer".

Das altsächsische Hauptwort Garwe bedeutet das Fell des Thieres, ist verwandt mit γήρεον, corium, die Kleidung des Menschen, und Garwe-Kammer ist im Niedersächsischen heute noch die Kammer, in welcher das Gewand der Geistlichen aufgehoben wird.

Jedoch ebenso finden wir bereits im Mittelhochdeutschen statt des ae das e. In einem von Haltaus unter „gerben sive rectius gaerben, parare, praeparare, conficere, perficere" angeführten Pergament-Codex aus dem 14. Jahrhundert heißt es:

„Wo der Kong steht oder sitzet, gegerwit als ein Kung", und hier schreibt sich das mittelhochdeutsche Wort gerwe, welches praeparatio, die Zubereitung, bedeutet, mit einem e.

Schilter leitet das mittelhochdeutsche Wort gerwe, Zubereitung, von dem althochdeutschen karawjan, praeparare ab, und in der Nachweisung bei Graff, Theil IV. Seite 247, finden wir unser heutiges Gerben durch ledergarwo, und Leberbereiter oder Gerber durch ledergerwere wiedergegeben.

Das einfache garwo, gerwere bedeutete damals nur bereiten. Nach Adelung's Deutschem Wörterbuche wird unser heutiges Gerben im Niedersächsischen durch garwen bezeichnet und stammt von dem Worte gar ab, lautet auch in einigen alten Mundarten garbe.

Adelung bemerkt dabei Seite 413 unter „gaerben", daß es im Hochdeutschen mit seinen Ableitungen und Zusammensetzungen mit e geschrieben wird, ein Fall, der nicht vereinzelt dasteht, da ae mit e in vielen anderen Fällen ebenfalls mit einander abwechseln. Heute schreibt man allgemein im Hochdeutschen die Wörter „gerben, Gerber, Gerberei" mit einem e, und diese Schreibart wollen auch wir als die einmal angenommene hier beibehalten.

Geschichtliches über das Leder und seine Herstellung und über hierher gehörige Fabrikate.

Die erste Kunde, daß Thierfelle zur Kleidung des Menschen verwendet wurden, erhalten wir aus dem 1. Buch Moses Cap. 3. V. 21.

Wir dürfen wohl annehmen, daß die dazu benutzten Felle sich in einem der Fäulniß widerstandsfähigen Zustande befanden, denn nur so konnten sie dem ersten Menschenpaare dauernd zur Bekleidung dienen. Welcher Art ihre Zubereitung war, darüber haben wir leider keine Nachricht.

Daß vor Moses' Zeiten schon bearbeitete Thierhäute in Gebrauch gewesen, finden wir oft in der Bibel angeführt. Der 14. Vers des 21. Cap. des 1. B. Moses erzählt uns, daß Abraham des Morgens frühe aufstand und außer Brod auch mit Wasser gefüllte Lederschläuche der Hagar auf ihre Schultern legte.

Im 2. B. Moses Cap. 12 V. 11 wird ausdrücklich vorgeschrieben, daß beim Essen des Osterlammes die Lenden umgürtet, die Füße mit Schuhen bekleidet sein mußten, und ebendaselbst ist, Cap. 25 V. 5, bereits von gefärbten Widderfellen und Dachsfellen die Rede, welche als freiwillige Opfer zur Stiftshütte gegeben wurden.

Das Buch Josua Cap. 9. V. 5 berichtet, daß, als die Gibeoniten durch List einen Bund mit den Israeliten ge-

schlossen, sie alte, zerrissene und geflickte Weinschläuche mit sich führten und alte geflickte Schuhe an ihren Füßen trugen; und dies Alles geschah in einer Epoche, die nach den meisten Geschichtsschreibern in die Jahre 1500 bis 2000 vor Christi Geburt hinaufreicht.

Nicht den Juden des Alten Testamentes allein war die Benutzung von Thierfellen, die Bereitung derselben zu Kleidungsstücken und Hausgeräthen bekannt, auch andere Völker des grauen Alterthums haben uns Beweise in die Hände gegeben, daß ihnen die Kunst des Gerbens durchaus nicht fremd war.

Den unermüdlichen Forschungen des Franzosen Champollion-Figeac, der Deutschen Lepsius und Brugsch, sowie denen des Italieners Rossellini verdanken wir hauptsächlich das Erschließen und das Verständniß ägyptischer Alterthümer. Unter dem Aufgefundenen befanden sich in Granit gemeißelte Abbildungen, welche das Thun und Treiben des Gerbers zur Zeit der Pharaonen darstellen. Das Berliner Aegyptische Museum besitzt dergleichen Zeichnungen, deren Alter nach Schätzungen von Fourier und anderen Alterthumsforschern auf circa 4000 Jahre geschätzt wird. Interessant ist es, zu sehen, wie hier der Gerber dargestellt wird, der eben die Haut eines Tigers aus einem Bassin herausholt, in dem die gerbende Flüssigkeit sich befindet, während ein zweiter sich mit einer Arbeit in einem anderen Gefäße zu schaffen macht, ein dritter aber das schon zubereitete Fell auf einem Tische ausbreitet und zuschneidet.

Nach Diodor Hist. I, 18 bedeckten sich die ersten Könige Aegyptens im Kriege mit Löwen- und Stierhäuten. Daß diese aegyptischen Leder vollständig von der sie gerbenden Substanz durchdrungen sein mußten, beweisen heute noch die an den Mumien vorgefundenen Sandalen. Tausende von Jahren sind seit dem Tage ihrer Anfertigung vorübergegangen,

die Sandalen verweſten nicht, und deutlich erkennt man an ihrer Textur gegerbtes Leder.

Aegyptiſcher Alaun ſoll hauptſächlich zu ihrer Gerbung verwendet worden ſein. Ebenſo verſtanden es die Aegypter, farbige Felle und Saffiane trefflich herzuſtellen. Champollion-Figeac belehrt uns in ſeiner Geſchichte über Aegypten, daß Bänder und Verzierungen aus farbigem Leder bereitet und mit dem Namen der Pharaonen geſchmückt, Frauenſchuhe aus gefärbtem Saffian und reich mit Malereien verziert in den unterirdiſchen Grüften der alten Pharaonen-Gräber ſich trefflich erhalten gefunden haben.

Daß die Kunſt, aus Thierfellen Leder herzuſtellen, ſehr verbreitet, daß ſie wohl allen Völkern des Alterthums bekannt geweſen, dafür ſprechen unzählige Zeugniſſe älterer und neuerer Naturforſcher.

Plinius ſchreibt die Erfindung der Lohgerberei einem gewiſſen Tychius aus Boeotien zu. (Vgl. Plinius N. Hiſt. Lib. VII. Sect. 57 Seite 411.)

Homer kennt einen Gerber *Τύχιος* oder *Τύχεῖος* und lobt ihn wegen ſeiner Kunſt. (Siehe Ilias VII. V. 220.) Homer beſingt ihn und nennt ihn ſogar den Verfertiger des Schildes des Ajax.

Artemidorus ſpricht in ſeiner Onerve I, 53 von dem vielfachen Nutzen des Leders. Er belehrt uns auch, daß die Alten ſich nicht allein des Alauns zum Gerben bedienten, ſondern daß der ſogenannte Gerbebaum, *δένδρον τῶν ῥοῶς*, wahrſcheinlich der Granatapfelbaum, ihnen hierzu durch ſeine Blätter überaus nützlich war.

Die beiden römiſchen Naturforſcher Panvinius und Nardinus geben uns ebenfalls über das Gerben bemerkenswerthe Nachrichten: Erſterer in Panvinius Novelle 43 descript. Urb. Rom. reg. XIV. und Letzterer in ſeinem Nardinus, Rom. Vet. VII, 11.

Thucydides V, 25, berichtet von einem Athener Kleon, des Cleaenetus Sohn, von dem er eine durch Sclaven betriebene Gerberei erbte. Er war ein gewöhnlicher Gerber, der sich nach Pericles' Tode 429 v. Chr. bis zum Anführer der Athener emporschwang und 422 v. Chr. bei Amphipolis seinen Tod fand.

Auch spätere Zeiten zeigen, daß der Gerber, wenn es sein muß, trotz der friedlichen Natur seines Handwerkes, auch vom Leder ziehen kann, wie z. B. uns Uhland in seinem „Graf Eberhardt der Rauschebart" davon erzählt mit folgenden Worten: „Wie haben da die Gerber so meisterhaft gegerbt!" Bezeichnend ist, daß der Dichter auch diese von den Gerbern ausgeführte Art der Bearbeitung des Felles eine meisterhafte nennt.

Daß der Gerberstand sich diese alte Kraft bis in die neueste Zeit hinein bewahrt hat, zeigt der jetzige Präsident der freien Vereinigten Staaten von Nord-Amerika, Ulysses Grant, der, seines Zeichens ein Gerber, 1859 noch in dem Ledergeschäfte seines Vaters thätig, 1864 der erste General der Republik wurde und heute der Leiter vieler Millionen ist.

Im fernen Osten übten asiatische Volksstämme schon in grauer Vorzeit die Kunst des Gerbens.

Nach Gognet's „Ursprung der gesammten Künste und Wissenschaften" Theil I., 2. Bd. Cap. 2. Seite 122, soll der chinesische Kaiser Sching-Tang seine Unterthanen gelehrt haben, die Felle der Thiere zuzubereiten, die Haare mit hölzernen Walzen abzumachen und die so enthaarten Felle zu gerben.

Ebenso theilt uns Bichon mit, daß man im Jahre 1652 auf den Canarischen Inseln in einer Grabstätte eine einbalsamirte Leiche gefunden, welche auf dem Bauche ein Stück Leder hatte, das sich durch große Geschmeidigkeit auszeichnete. Daß dieses Stück Leder ein gleich hohes Alter wie das der

Mumie haben mußte, ist selbstredend. In den Gräbern Amerika's sind wohlerhaltene Lederstreifen gefunden worden, und ebenso bekannt ist es, daß die Völker Amerika's, welche von der Jagd und dem Fischfang lebten, die Bälge der erlegten Thiere zu gerben verstanden.

Daß man nicht nur Leder trefflich herstellte, sondern dasselbe auch zweckentsprechend und geschmackvoll zu verarbeiten wußte, davon giebt die Geschichte Beispiele.

Es war um 630 v. Chr., als der Aegyptische König Psammetich auf dem Marktplatze von Memphis, umgeben von den Großen und Edlen des Reiches, Gericht hielt. Sinnend das Haupt erhebend, bemerkte das Auge des Herrschers hoch über sich einen dunklen Punkt. Ein Adler war es, der, allmählich sich niedersenkend, die Gruppe umkreiste.

Da plötzlich entglitt den Krallen des Königs der Lüfte ein Gegenstand. Es waren die Schuhe der schönen Rhodope, welche in den Schoß des alten Aegyptischen Königs fielen. Psammetich, entzückt von den herrlichen Formen des Schuhes, mehr noch aber gefesselt von der überwältigenden Schönheit der später gefundenen Rhodope, nahm sich diese zur Gattin und erhob sie so zur Königin seines gewaltigen Reiches.

Die Geschichte berichtet uns noch von einem ähnlichen Falle, der um 600 Jahre v. Chr. sich zu Nebucadnezar's Zeiten ereignete. Verderbenbringend aber war hier der Zauber, den Judith's schöne Schuhe auf den Holofernes ausübten, denn es heißt im Buche Judith im 16. Capitel Vers 11: „Ihre schönen Schuhe verblendeten ihn, ihre Schönheit fing sein Herz, aber sie hieb ihm den Kopf ab."

Nicht nur zur Bekleidung der Menschen allein, nicht nur zur Anfertigung von Haus-, Küchen-, Jagd- und Kriegs-Geräthen aller Art sollte den Alten das gegerbte Fell der

Thiere dienen. Kunst und Wissenschaft bemächtigten sich gar bald der Erzeugnisse der Gerberei, machten die Produkte derselben sich tributpflichtig und schrieben sogar die Thaten heldenmüthiger Völker und Geschlechter auf Pergament. Dieses Hautpräparat war den Alten wohl bekannt. In der alten Stadt Pergamus wurde 300 Jahre v. Chr. bereits Pergament gemacht.

Ptolemäus Philadelphus bewunderte bereits die Feinheit des Pergamentes.

Cicero sagt, daß er die Iliade des Homer auf äußerst schön gearbeitetem, dünnem Pergamente niedergeschrieben in Rom gelesen habe.

Die Schriften des Neuen Testamentes wurden auf Pergament geschrieben, und in ihnen finden wir Nachrichten, daß die Kunst des Gerbens zu Christi Zeiten florirte. Die Apostelgeschichte Cap. 9 Vers 43 erzählt uns, daß Petrus bei einem Gerber Namens Simon zu Joppe einkehrte, und Calmet sagt darüber in seinen erläuternden Erklärungen zur Apostelgeschichte zu obigem Texte: „Die Gerber durften wegen des scharfen Geruches, welcher beim Gerben entstand, nicht in der Stadt wohnen."

Die Zeit, da Christus lebte, hat auch für die jetzige Beweise hinterlassen, daß man damals treffliches Leder zu bereiten verstand.

Die Sandales Domini Jesu Christi, wie sie in der Kirche der alten Abtei Prüm den Gläubigen gezeigt und von diesen verehrt werden, sprechen für eine ganz solide Gerbung.

Die Schatzkammer des Domes zu Trier besitzt ebenfalls Sandalen, welche der Apostel Andreas getragen haben soll. Wurden auf diesen Sohlen alle die großen Reisen, die der Apostel gemacht, wirklich zurückgelegt, so geben dieselben ein Zeugniß von der großen Widerstandsfähigkeit des indifferenten

Maschennetzes der eigentlichen Lederhaut, die Virchow in seiner Cellular-Pathologie bewundert und hervorhebt.

Um in unserer Arbeit vollständig zu sein, dürfen wir nicht unerwähnt lassen, daß nicht allein die Füße der alten Heiden, sondern auch die Hände derselben mit Leder bekleidet wurden.

Homer erzählt uns ja, wie der greise Laertes im Garten emsig arbeitet, Dornen und Disteln wegräumt und seine Hände, um sie gegen Verletzungen zu schützen, mit ledernen Handschuhen bekleidet hatte.

500 Jahre v. Chr. waren die Perser derart verweichlicht, daß Xenophon, der Lieblingsschüler des Socrates, sie deshalb mit folgenden Worten geißelte: „Nicht allein Füße, Arme und den übrigen Körper entziehen sie den Einwirkungen der Luft, sondern selbst ihre Hände bedecken sie mit feinem Pelzwerk."

Zur Zeit des Marc Aurelius zogen die Römer sich Handschuhe von Leder an, wenn sie den schwelgerischen Gastmählern fröhnten. Daß die heutige feine Welt bei ähnlichen Gelegenheiten auch dieser Sitte huldigt, mag wohl aus jenen Zeiten stammen.

Im Mittelalter spielen die Handschuhe der Geistlichkeit wie die der Ritterschaft eine große Rolle. Der Geistlichkeit waren bestimmte Vorschriften, die sie streng halten mußten, darüber gegeben, welche Art von ledernen Handschuhen von ihnen nur getragen werden durfte.

Die Araber waren es, welche, begeistert durch religiösen Fanatismus, die Lehren ihres Propheten Mohamed mit Feuer und Schwert zu verbreiten suchten, im Jahre 711 unter Tarik und Kusa die Meerenge von Gibraltar überschritten, sich in Spanien festsetzten, dort zuerst Alaungerberei einführten und die Kunst der Lederfärberei betrieben. Ihr

Zaum- und Sattelzeug war durch seine Schönheit berühmt, und die Haltbarkeit desselben wurde sehr geschätzt.

Die Wichtigkeit der Lederfabrikation erkennend, sehen wir schon im Anfange des 9. Jahrhunderts die Gerberei geschützt durch weise Gesetze, die Ludwig der Fromme gab, um, wie es in ihnen heißt, die Arbeit dieser Profession gut und gesetzlich zu machen. Gleichzeitig benutzte Derselbe aber auch die ungeheure Consumtion des Leders, um seinen Säckel zu füllen, indem er Abgaben aller Art auf Leder legte. Hier war es, wo die Gerber ihre eigene Haut zum ersten Male officiell zum Markte tragen mußten.

Michaud giebt in seiner „Histoire de la première croisade" davon Kunde, welchen großen Einfluß die Kreuzzüge auch auf diesen Industriezweig ausübten. Die Gerber des Abendlandes suchten nicht nur bei Herstellung ihrer Fabrikate den Anforderungen langdauernder Strapazen gerecht zu werden, sondern sie eigneten sich auch die Künste ihrer morgenländischen Collegen an, und so begann das erste Aufblühen heimathlicher Gerbereien.

Philipp von Valois scheint in Hinsicht der Ehrlichkeit der Lohgerber traurige Erfahrungen gemacht zu haben, denn er fühlte sich gezwungen, Strafen gegen die betrügerischen Gerber ergehen zu lassen.

Eine Würzburger Urkunde aus dem Jahre 1206 erwähnt die Häuser, die Corduane bereiten, in folgender Weise: „Domus illorum qui faciunt corium quod dicitur Corduan" (Regg. borr. 11. 21). —

Ebenso war man im 14. Jahrhundert darauf bedacht, die Gerberei gegen Pfuscherei zu schützen. In dem sogenannten Richtebrief der Bürger von Zürich, dem Gesetzbuche dieser Stadt aus dem Jahre 1304, heißt es wörtlich: „Wer zu Zürich gerben will Chordevan, daß er das gerben soll mit dem halben Theil Rinde, und soll auch das Leder

nicht verwaschen noch veräschern." Der hohe Rath der Stadt Zürich setzte sogar für jeden Uebertretungsfall eine Strafe von einem Pfund zur Buße.

Wir sehen im 15. und 16. Jahrhundert Gesetze entstehen und Priester eifern gegen den ungeheuren Luxus, der mit aus Leder angefertigten Bekleidungsgegenständen zu dieser Zeit getrieben wurde. Erst das 17. Jahrhundert brachte mit seinem fürchterlichen, schrecklich verheerenden dreißigjährigen Kriege hier eine Umwälzung. Hohe Reiterstiefeln traten an die Stelle der unförmigen Schnabelschuhe; das starke lederne Koller verdrängte das geschlitzte und gepuffte Wams des geckenhaften Stutzers damaliger Zeit, und ein schweres Sattel- und Zaumzeug wurde ein gefragter Artikel. Gustav Freitag erzählt uns in seinen Bildern aus der deutschen Vergangenheit im 2. Theil, 3. Auflage Seite 31, daß, als in der Schlacht von Breitenfeld die Metallgeschütze der Schweden übermäßig erhitzt waren, da thaten die Lederkanonen ihren letzten großen Dienst gegen die Croaten.

Unwillkürlich erinnern wir uns jener Zeit des 15. Jahrhunderts, in welcher der Sage nach die über eine Trommel gespannte Haut Ziska's den Hussiten zu neuen Siegen wirbelte und Schrecken in die Reihen ihrer Gegner brachte.

Das 18. Jahrhundert bedingte durch seine Kriege die Fabrikation guter Ledersorten; hier war es, wo Preußens großer König Friedrich II. in seinem Lande die Gerbereien mit kräftiger Hand schützte und selbst dafür Sorge trug, daß die Eiche gegen ein Abhauen, ohne Benutzung ihrer Rinde für die Gerberei, bewahrt wurde.

Wir sehen hieraus, daß das Leder nicht allein zu Bekleidungs- und Luxusgegenständen den Menschen unentbehrlich geworden war, sondern, daß die Verwendung desselben auch in dem ernsten Spiele des Krieges, wenngleich zur

Herstellung von Waffen nur vorübergehend gebraucht, immer größere Dimensionen annahm.

In der That bietet die Geschichte des Leders des Interessanten in Hülle und Fülle. Die große Industrie-Ausstellung des Jahres 1867 in Paris, welche auch die Erzeugnisse der Lederindustrie zusammenrief, ließ in den verschiedenen ausgelegten Lederſorten genau den Weg erkennen, den die Kunst des Gerbens von frühester Zeit bis zu dieser Stunde gegangen, um sich von den rohen Anfängen empyrischer Gerbmethoden bis zu den Vollkommenheiten der heutigen Zeit in der Herstellung und Bereitung von Leder emporzuschwingen.

Das Morgenland, die Wiege der Menschheit, hatte auch seine hierher gehörigen Fabrikate ausgestellt. Es waren dies in Fett getränkte Fischhäute, ebenso zubereitet wie die, welche vor Tausenden von Jahren den Wanderer durch die Wüsten des heißen Afrika getragen. Der Mensch suchte instinktmäßig hier die Natur nachzuahmen. Er wollte sich eine Fußbekleidung schaffen, die ihm eben nur Schutz gegen den heißen Boden, auf welchem er wandern mußte, gewährte.

Daneben lagen alaunirte Felle, die deutlich das Gerbverfahren vergegenwärtigten, wie es zur Zeit der Pharaonen in jenem Lande stattfand.

China hatte gezeigt, daß außer mit Alaun auch mit dem Kraut und den Wurzeln tanninhaltiger Vegetabilien zu gerben sei, und umgekehrt hatten die Länder der neuentdeckten Welttheile Felle geliefert, an denen man die rohesten Anfänge menschlichen Wirkens ebenso gut studiren konnte wie den Weg, den der dorthin gekommene, in der Kunst des Gerbens raffinirte Europäer eingehalten, um die in jenen Ländern von der Natur so reichlich gegebenen Rohmaterialien für die Gerberei auszunutzen und seinem daheimgebliebenen Bruder mit dem fertigen Fabrikate Concurrenz zu machen.

Ueberall gewahren wir, daß der Mensch die Haut des Thieres zuerst antiseptisch gegen das Verderben zu schützen suchte; wir finden ferner, wie er durch die Benutzung von Mineralsalzen sich Leder zu schaffen wußte, welches dauerhafter und besser wurde, und sehen endlich, wie er allmählich die Einflüsse tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien kennen lernte, um damit die Haut des Thieres der Art zuzubereiten, daß dieselbe den heutigen Anforderungen gut gegerbten Leders entspricht.

Gleichzeitig mit der Kunst des Gerbens schritt auch die des Färbens gegerbter Waare voran. Die Natur gab dem Menschen Stoffe, welche dem gegerbten Leder mit leichter Mühe Farben beibringen, und so finden wir hier ebenfalls die Produkte der ältesten Völker vielfach in rother und gelber Farbe.

Afrika war es, welches die Kunst, die gegerbte Haut zu färben, wohl zuerst pflegte und vervollkommnete und sich dazu selbst dem Thierreich entnommener Farbstoffe bediente, wie der Coccus- und Murex-Arten. Es tragen die Bockleder, die Ziegenfelle, welche Marocco heute auf den Markt bringt, in ihrer Farbe noch denselben Charakter echt klassischer Schönheit, der von den Produkten der Neuzeit stets absticht und trotz der weniger brillanten Appretur die letzteren in Manchem übertrifft. Heute, nachdem die Chemie uns mit den reizenden Anilinfarben bekannt gemacht hat, versteht es der Gerber, seinen Fellen auch diese prachtvollen Farben zu geben.

Der Bericht über die Allgemeine Ausstellung zu Paris im J. 1867, erstattet von den für Preußen und die Norddeutschen Staaten ernannten Mitgliedern der Internationalen Jury, Berlin 1868 Heft V., liefert in seinem Anhange von Fr. Süß Bemerkenswerthes über die Anwendung der Anilinfarben in der Lederfärberei. Heute weiß man nicht allein

die Leder zu färben, sondern sie auch mit Firniß zu überziehen, sie zu lackiren, ja Gold- und Silberbronze aufzutragen, und will der Chemiker Louis Topp sen. in Berlin hierin in neuester Zeit ein Verfahren entdeckt haben, welches auf die einfachste Weise Schaf- und Ziegenleder echt und dauerhaft bronzirt und dabei dem Leder ohne Anwendung der Maschine vollen Glanz verleiht. Der officielle Bericht von Deninger über die Wiener Weltausstellung des Jahres 1873 sagt S. 1, Seite 7, daß Deutschland heut in der Fabrikation der farbigen Leder obenan steht und selbst Frankreich genöthigt ist, seinen Bedarf in feinem Kalbleder und hellfarbigem Saffian durch seine deutsche Nachbarn zu decken, und daß bei keinem anderen Artikel unserer Industrie der gleiche Werth auf den Begriff des Schönen so gelegt wird wie hier.

So ist durch den Scharfsinn des menschlichen Geistes die Gerberei einer Stufe der Vollkommenheit zugeführt, welche sie befähigt, nicht nur den Bedürfnissen des alltäglichen Lebens zu genügen, sondern sie geeignet macht, mit ihren Produkten selbst die Anforderungen des höchsten Luxus zu befriedigen, und sie somit berechtigt, einen Ehrenplatz auf dem großen Felde der Industrie einzunehmen.

Mit den Fortschritten des Menschen in der Kultur hielt die Kunst der Bereitung des Leders stets gleichen Schritt. Ihr Wissen ist heute nicht mehr in der Anschauungsweise empyrischen Bestehens begründet, sondern stützt sich bei ihrer Durchführung auf wissenschaftlich begründete Kenntnisse des Gerberprozesses.

Allmählich wurde die Aufmerksamkeit von Männern der Wissenschaft der Lederfabrikation zugelenkt. Die Literatur fing an, sich mit diesem Gegenstande zu beschäftigen. Im Jahre 1666 wurde auf Veranlassung des großen Colbert die französische Academie versammelt, das Studium der Physik

mit dem der Kunst verbunden, und später 1699 beschlossen und durchgeführt, eine Encyclopädie der Künste und Wissenschaften zu veröffentlichen.

Der Engländer Macbride, der Deutsche Pfeifer, die Franzosen Saint-Réal und Armand-Leguin waren es, die den alten Schlendrian, das Herumtappen aus der Gerberei, zu verbannen strebten. 1764 erschien de la Landé's „Kunst zu gerben," und nach Thieret's Real-Encyclopädie bietet dieses Werk interessante Einzelheiten über Alles, was Gerberei betrifft.

Die Schriften, welche später über Gerberei erschienen, finden wir in der Encyclopädie Roret, Paris 1841; in Bichon „Lehrbuch der Sohlleder-Gerberei," Berlin 1845; in Schmidt „Neuer Schauplatz der Künste und Handwerker," Weimar 1854; in H. Dessauce, Chemiker, „the art of tanning, currying and leather dressing," Philadelphia and London 1865; in dem alphabetischen Register von Dingler's „Polytechnischem Journal" und anderen Fachblättern verzeichnet.

Interessant sind die Ansichten, welche die gelehrte Welt über Leder und die Vorgänge der Lederbereitung entwickelte. So definirt Leguin z. B. „daß Leder als gewerbsmäßig dargestellte gerbsaure Gallerte zu betrachten sei." Prechtl sagt in seiner Technol. Encyclopädie 9. Seite 238: „es verbinde sich beim Gerben die Fäulniß abhaltende Substanz mit der Faser, so daß dieselbe vermöge dieser chemischen Verbindung ihre gährungsfähigen Eigenschaften verliere." Dumas, Chemie appliqué aux arts T. VII. p. 523, „fait combiner la matière animale de la peau avec le tanin".

Berzelius' Jahrbuch Bd. 9. Seite 369 spricht von einer „Vereinigung beider," ohne sich die Mühe zu geben, dies näher zu erklären.

Karmarsch und Heeren's Techn. Wörterbuch 2. Aufl.

Bd. 11., Seite 561 sind noch unbestimmter in ihren Ausdrücken. Johnson sagt in Dingler's Polyt. Journ. 145. 167 bei der Beschreibung eines Verfahrens, aus Lederabfällen Leim zu machen: „so lange Gerbsäure mit Gallerte verbunden ist;" und Payen in seiner Abhandlung über die näheren Bestandtheile des Leders ebendaselbst 145. 70 erklärt „die Festigkeit des Leders für abhängig von der Eigenschaft zweier Gerbstoff-Verbindungen", einer lockeren und einer faserigen, die sich in der Haut gebildet. Stenhouse will (Dingler's Polyt. Journ. 147. 70) „in der Verschiedenheit der Constitution zwischen Ober- und Sohlleder eine Umwandlung, die mehr auf einer Umlagerung der Molecule beruht," erblicken.

Wir sehen, tüchtige Chemiker waren bemüht, die Vorgänge des Gerbeprozesses aufzuhellen; jedoch die Erklärungen über diesen Gegenstand wurden bis dahin so von einander abweichend gegeben und beruhten so sehr auf Trugschlüssen, Vermuthungen und individuellen Ansichten, daß Knapp in seiner Brochüre „Natur und Wesen der Gerberei" 1858 den Ausspruch that: „daß wenige gewerbliche Zweige so sehr außerhalb der wissenschaftlichen Kenntnißnahme geblieben sind, wie dies bei der Gerberei der Fall ist."

Wie ernst es Dr. Frdr. Knapp hiermit genommen, zeigt seine Abhandlung „über Gerberei und Leder," Braunschweig 1866. — Die jüngste Zeit hat überhaupt hier Manches geändert. Mit des Verfassers preisgekrönter Arbeit „Erfahrungen auf dem Gebiete der Gerberei" wurde das Fundament, auf welchem weiter gebaut werden konnte, gegeben, nämlich die Erkenntniß, daß sich auf das Verhalten der Eiweißkörper, der leimgebenden Substanz und der indifferenten Gewebe grober Faserstränge und Zel-

lenwandungen der rohen Haut während der Leder-bereitung allein die Vorgänge derselben stützen.

Auch die Tagesliteratur hat sich in neuester Zeit der Gerberei zugewendet. Es entstanden Fachblätter, welche, wie die „Gerber-Zeitung, Organ des Vereins Deutscher Gerber" in Berlin; der „Gerber-Courier" in Wien; der „Gerber", Organ der chemischen Versuchs-Station für Lederindustrie des K. K. Handels-Ministeriums in Wien; der „Süddeutsche Gerber" in Württemberg; „Tanner's Journal"; „Tanner's Circular"; „Leather Chronicle" in London; „la Halle aux cuirs" in Paris; „The Shoe and Leather Reporter" in New-York u. a. Alles, was der Gerberei angehört und für dieselbe interessant ist, aufzeichnen und besprechen.

Im praktischen Gerben war seiner Zeit England den übrigen Ländern vorangeeilt; doch es entspann sich ein edler Wettstreit, an dem sich heute alle civilisirten Völker der Erde betheiligen. Ueberall ist man bemüht, den Anforderungen der Zeit und des Fortschrittes auch in der Lederfabrikation Rechnung zu tragen.

Im Jahre 1730 kam das Geheimniß der Saffianbereitung zuerst nach Europa. England wie Frankreich legten derartige Fabriken an, die übrigen Länder folgten und 1794 wurde diese Kunst auch in Deutschland bekannt. Zu gleicher Zeit entstanden Leder-Lackir-Fabriken, und es streiten heute Deutschland, England und Frankreich um die Ehre, das Vorzüglichste darin zu leisten.

Im Anfang des 19. Jahrhunderts (1808) sehen wir, wie Irländer nach Frankreich übersiedeln, um dort ein Verfahren bei der Zubereitung von Oberleder einzuführen, welches heute noch den Namen „partie anglaise" trägt und Frankreichs Ruf in der vollendeten Appretur seiner Oberleder begründen half. Der Süden Deutschlands wurde gar bald ein arger Concurrent und überflügelte mit seinen Ober-

lederfabrikaten in vieler Hinsicht (im Jahre 1866 auf der großen Ausstellung in Paris) die Fabrikate der Oberleder-Gerbereien anderer Länder.

Deutschland mit seinen Eichenwäldern lernte den Werth der dadurch gewonnenen Rinde kennen. Sein Sohlleder, mit junger Eichenrinde gegerbt, ist berühmt. Wir sehen hier und in den Nachbarländern die Cultur von jungen Eichenschälwaldungen von Jahr zu Jahr zunehmen, sich heben, den Preis dieser Rinde steigen und dieselbe als bestes Gerbmaterial hochschätzen, trotzdem andere Länder tanninhaltige Vegetabilien an den Markt bringen und Amerika aus Pflanzenstoffen seiner Urwälder Gerbextracte bereitet und seinem, nach dem Prinzip der Schnellgerbmethoden bereiteten Hemlockleder selbst auf europäischen Märkten Eingang zu verschaffen sucht.

Rußland nimmt ebenfalls mit seinen mit Weidenrinde und der Rothtanne gegerbten Fabrikate eine achtungswerthe Stelle in der Leder-Industrie ein; und hierin ist die Fabrikation des Juftenleders Rußlands Specialität.

Die Wiener Welt-Ausstellung des Jahres 1873 ließ so recht erkennen, welch reiches Material tanninhaltiger Vegetabilien dem Gerber von der Natur geboten wurde. Wir erachten es als eine ganz besondere Wissenschaft, die Wirkung dieser Gerbstoffe zu studiren, und als eine hohe, aber für den Gerber durchaus nöthige Kunst, durch richtige Zusammenstellung dieser verschieden wirkenden Gerbmaterialien sich die für das je herzustellende Fabrikat passendste Gerbbrühe zu beschaffen.

Mit dem stets wachsenden Bedarf an Leder sehen wir, wie die Technik darauf bedacht ist, Maschinen und Apparate zu erfinden, welche die verschiedenen Handarbeiten des Gerbers und des Zurichters heute schneller und besser als jene schaffen. Zu den neuesten und hervorragendsten Erfolgen,

welche die Mechanik auf dem Felde errungen, gehört unstreitig die Lederspaltmaschine. Ihr reihen sich die Maschinen zum Reinigen der Haut würdig an, und den Schluß dieser Kette von Erfindungen bilden die Leder-Appretir-Maschinen. Daß die möglichst vollständige Ausnutzung tanninhaltiger Gerbstoffe, die richtige Gewinnung tanninhaltiger Extracte aus denselben ebenfalls tagtäglich angestrebt und durch zweckmäßige Vorrichtungen immer mehr und mehr erreicht wird, ist ebenso wahr.

Die chemischen und physikalischen Vorgänge bei der Herstellung der Leder und hierher gehöriger Fabrikate.

Einleitung.

Sollen die Vorgänge, welche bei der Herstellung der Leder vor sich gehen, wissenschaftlich ergründet werden, so ist es vor allen Dingen nöthig, darüber klar zu sein, welche Fabrikate die Bezeichnung „Leder" verdienen.

Ferner muß das Material, aus welchem das Fabrikat gemacht wird, also die „rohe Haut," in so weit einer genauen Einsicht unterliegen, als ihr physiologischer Bau wie die chemische Beschaffenheit ihrer einzelnen Gebilde bei der Herstellung der Leder in Mitleidenschaft gezogen werden, sie also für den Lederarbeiter von Interesse ist.

Dann erst können die „Vorgänge," welche zum Zweck der Lederbereitung mit der rohen Haut vor sich gehen, beobachtet, die „Veränderungen," welche die rohe Haut erleidet, bis sie sich zu Leder umgeformt, festgestellt, so wie die „Stoffe," welche diese Umwandlung ermöglichen, von uns besprochen werden.

„Leder" ist ein aus der rohen thierischen Haut gemachtes Fabrikat, in welchem sich ein oder mehrere Gebilde dieser Haut chemisch umgewandelt vorfinden, oder aber Haut-

gebilde der Art mechanisch bearbeitet worden sind, daß sie der Fäulniß widerstehen, so daß das dadurch geschaffene Produkt in seiner Struktur wohl an das Rohmaterial erinnert, die Natur desselben aber derart verlor, daß es unmöglich ist, das fertige Fabrikat in einen der rohen Haut gleichen Zustand zurückzuführen.

Es ist wissenschaftlich festgestellt, daß die Gewebe aller lebenden Gebilde aus „Zellen" entstehen.

Ueber die „Entstehung der thierischen Zelle" entnehmen wir aus Hyrtl's „Lehrbuch der Anatomie" Folgendes: die „Zelle" selbst bildet sich aus einer gleichartigen, strukturlosen, flüssigen oder weichen Masse, welche den Grund und Boden vorstellt, dem das zu bildende Gewebe entsproßt. Diese Masse heißt „Cytoblastema" oder „Zellenkeimlager" auch kurzweg „Blastem;" sie besteht aus Eiweiß, einigen Salzen und beigemengtem flüssigen Fett.

Im Cytoblastem entstehen durch einen Gerinnungsact isolirte Körner; sie werden „Elementarkörnchen" genannt. Diese Elementarkörnchen sind rund, außerordentlich klein und besitzen nur 0,0003 bis 0,0008 Linien im Durchmesser. Diese Elementarkörnchen bleiben entweder vereinzelt und umgeben sich mit einer granulirten Substanz, welche sich auf dem Blasteme auf- und um sie ablagert; oder es treten deren mehrere zu einem „Aggregat" zusammen und verschmelzen durch ein halbflüssiges, helles, zähes Bildungsmittel zu einem Klümpchen. So entstehen die sogenannten „Zellenkerne", „Nuclei" oder „Cytoblasti", deren Durchmesser von 0,002 bis 0,003 Linien schwankt.

Diese fertigen Zellenkerne lassen in der Regel in ihrem Innern einen oder mehrere dunkle Punkte unterscheiden,

welche man „Kernkörperchen" nennt. Um den vereinzelten Kern bildet sich eine Hülle, welche „Zellenmembran" heißt.

Zellenmembran, Kern und Kernkörperchen sind somit die integrirenden Bestandtheile einer Zelle. Die „Zellenmembran" ist bei allen Zellen ein dünnes, homogenes, durchscheinendes Häutchen, welches keine Textur besitzt und deshalb strukturlos genannt wird.

Die Zellenmembran und der Zellenkern zeigen ein verschiedenes, sehr charakteristisches Verhalten gegen Essigsäure; erstere wird durch verdünnte Essigsäure durchsichtig gemacht, bei jungen Zellen sogar aufgelöst, während der Kern schärfere Umrisse bekommt und seine Kernkörperchen deutlicher werden.

In der Zelle selbst befindet sich entweder eine klare oder trübe granulirte Flüssigkeit, welche von der Zelle bereitet und auf die verschiedenartigste Weise umgewandelt wird.

Das zwischen den Zellen noch übrige Cytoblastem, welches ihr Bindungsmittel darstellt, wird „Interzellularsubstanz" genannt.

Daß die Zelle in ihrer fortschreitenden Entwickelung gewisse Veränderungen erleidet, welche je nach der Verschiedenheit der zu bildenden Gewebe verschieden sind, haben die mikroskopischen Untersuchungen von Fachgelehrten dargethan.

Die „Haut des Thieres" besteht somit in ihren Elementen aus „Zellen," welche mit ihren Wänden, durch „Bindegewebsmassen" verbunden, sich an einander lehnen, dadurch die in der Haut verschiedenen Organe bilden und mit denselben und durch dieselbe Dasjenige, was wir unter dem Namen Haut bezeichnen, ausmachen.

Die „rohe Haut," wie sie sich uns darbietet, zerfällt in:

1. die „Oberhaut,"
2. die „eigentliche Lederhaut" und

3. das sogenannte „Fett- oder Unterlagsgewebe."

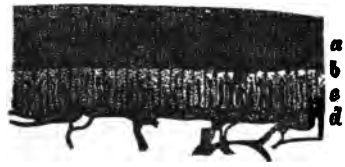
Die Oberhaut besteht aus platten, sehr dicht in verschiedener Stärke auf einander gehäuften Zellenelementen, von denen die ältesten durch Absterben ihres inneren Kerns allmählich zur todten Masse werden und fest getrocknet auf der äußeren Schicht der Epidermis anhaften, während ihre jüngeren Lagen das Rete malpighii bilden. Hier sei Folgendes bemerkt: wird die Oberhaut (Epidermis s. cuticula) im lebenden Zustande verletzt, so scheidet sich an ihrer äußeren Fläche eine dünne Schicht eines halbflüssigen, durchsichtigen, strukturlosen Stoffes, der nicht über 0,005 Linien mächtig wird und das Plasma vorstellt, aus, aus welchem sich durch einen bestimmten Organisationsact die Epidermis bildet. Es entstehen nämlich in und aus diesem halbflüssigen Plasma solide „Kerne," welche sich mit einer „Hüllungsmembran" umgeben oder zu „kernhaltigen Zellen" werden. Erst allmählich kommen die letzteren in dem Maße oberflächlich zu liegen, als sie durch neue Kernbildung unter sich in die Höhe gedrängt werden, verlieren ihren Gehalt an Flüssigkeit, trocknen so zu hornartigen Blättchen oder Schüppchen ein und bilden dann erst die eigentliche Epidermis. Es ist dies der Grund, weshalb an der rohen Haut vorkommende, sogenannte „geschundene Stellen" sich stets am fertigen Leder kennzeichnen.

Hatte die Haut des Thieres im lebenden Zustande Wunden oder größere Hautverluste empfangen, so heilen und ersetzen dieselben sich durch das neugebildete „Narbengewebe," welches in anatomischer und physiologischer Beziehung vom normalen Hautgewebe verschieden ist und deshalb stets die verharschte Stelle selbst im fertig gegerbten Leder erkennen läßt.

Der senkrechte Durchschnitt der Haut zeigt demnach deutlich in Figur 1:

a. die Epidermis mit ihrer vertrockneten Masse;
b. das darunter liegende Rete malpighii;
c. Hautpapillen mit ihren auf- und
d. absteigenden Gefäßen.

Fig. 1.



Es folgen sonach auf das Rete malpighii die Bindegewebs-Fasern, die Schweiß- und Talgdrüsen der Haut. Hieran schließen sich die Haarbälge mit ihren Zwiebeln, sowie die Masse der Bindegewebesubstanz, Arterien mit ihren Venen und Muskeln, die sich allmählich zu dem Maschennetze der eigentlichen Lederhaut, jenem compacten, widerstandsfähigen Gebilde, verdichten und umformen. Diese Lederhaut macht jenes elastische Gewebe aus, dessen Zähigkeit wir an unsern Sohlen so oft erproben, und dessen Geschmeidigkeit und Elasticität wir in dem sämischgar zugerichteten Fell eines Büffels so oft bewundern. Wir finden in der eigentlichen Lederhaut, außer den bereits erwähnten Arterien, Venen, Nerven und den Muskelbündeln mit ihren nothwendigen Fettbildungen und dem dazwischen liegenden weichen Bindegewebe mit großen, sich an einander reihenden Zellen und ebenso feinen elastischen Fasern, das vorhin schon erwähnte elastische Gewebe. Virchow lehrt uns, daß dieses Gewebe aus Zellkammern gebildet wird, deren vitales Leben sich allmählich verändert, deren Leitungsfähigkeit sich dadurch verliert und zuweilen fast gar keine deutlichen Zellen mehr erkennen läßt. Dieses so stark ausgeprägte Maschennetz liegt als grobe, glatte Faser in der Haut, und werden ihre Ele-

mente durch eine gemeinschaftliche Bindemasse zusammen gehalten.

Es ist dies das innerste Gerippe der Lederhaut; dieses „elastische Gewebe" widersteht auch da noch Säuren und Alkalien, wenn dieselben die Schleimhäute, die Fettgebilde und das Bindegewebe der Haut bereits angegriffen haben.

Fig. 2.

Figur 2 zeigt uns einen aus der fünften Vorlesung des Professor Virchow entnommenen Schnitt der Tunica Dartos des Scrotum, jener Partie, die der Gerber mit dem Namen Beutel bezeichnet. Man sieht darin Adern, Nerven, Muskeln, sowie Zell- und Bindegewebe deutlich und zwar parallel neben einander liegend: eine Arterie a, eine Vene v, einen Nerv n, rechts und links daran Muskelbündel m, dazwischen weiches Bindegewebe c mit großen anastomosirenden Zellen und feinen elastischen Fasern. Gerade hier ist die

Menge der Hautmuskeln überaus reichlich und zwischen ihnen das Bindegewebe noch reichlicher vertreten. Sind es nun im lebenden Zustande diese kleinen Muskelbündel, welche, um mit Virchow zu reden, „durch ihre Contraction die würdevolle Runzelung des Hodensackes hervorbringen," so ist es bei der todten Haut die Bindegewebsmasse mit ihrem dazwischen liegenden, später zu besprechenden Eiweiß-Gehalt, die dasjenige Moment abgiebt, welches uns dieselbe Partie des Beutels während des Schwellprozesses der Haut in einem stark aufgetriebenen Zustande erscheinen läßt. Die in der Haut vorkommenden Muskeln schließen für den Gerber viel Kennenswerthes in sich. Autoritäten, wie Rollet, Leydig, Virchow sprechen sich dahin aus, daß die Muskeln der Haut aus Primitiv-Bündeln zusammengesetzt sind. Virchow unter Andern sagt in seiner Cellularpathologie, daß der Inhalt dieser Primitiv-Bündel aus einer Menge feiner Längsfibrillen besteht, welche, entsprechend der Lage seiner Querstreifen, kleine Kerne enthalten, die recht deutlich an die vorab ausgesprochenen Zellen erinnern, deren Element die spindelförmige Zelle ist. Wird eine solche Muskel-Primitiv-Gruppe mit Säuren behandelt, so quillt dieselbe stark auf, und es treten die einzelnen Gebilde der Zellen sofort sichtbar hervor.

Wird nun in der lebenden Haut ein Muskel derselben zusammengezogen, so erscheint das Primitiv-Bündel breiter, während die einzelnen Querbänder schmaler werden. Es findet dann in diesen Geweben eine Umordnung bis in die kleinsten Theilchen derselben statt, in der Weise, daß die Körner des Primitiv-Bündels sich nähern, während die Zwischensubstanz kürzer und zugleich breiter wird und somit alle einzelnen Theile der Haut sich gegenseitig fester, praller aneinander legen.

Gelingt es dem Gerber, die einzelnen Theile der Haut durch einen wohlgeleiteten Schwellprozeß sich gegenseitig

praller und fester aneinandersteifen zu lassen; verstand derselbe es, durch den eigentlichen Gerbprozeß die so zusammengezogenen Primitiv-Bündel in diesem Zustande zu erhalten und zu erhärten, so wird das fertige Fabrikat jene starre Festigkeit besitzen, welche von einem gut getriebenen und satt gargemachten Sohlleder verlangt wird.

Nach Leydig besteht der Muskel aus einer Reihe zelliger Elemente kleinerer Art, von denen jedes einen besonderen Kern in einer langgestreckten Lücke einschließt, zwischen denen sich die contractliche Substanz des Bündels befindet, neben welcher die Masse der Bindegewebsfasern liegt.

Rollet hat nachgewiesen, daß das Muskel-Primitiv-Bündel sich verhalten muß wie eine große Faser-Zelle, daß demnach die Enden der sich in einander schiebenden Primitiv-Bündel keineswegs der Ausdehnung des ganzen Muskels entsprechen, daß also solche in der Haut mit dem Gewebe der Muskel-Substanz fortlaufen. Hiermit wäre die Eigenschaft der Haut des lebenden Thieres, sich ausdehnen resp. zusammenziehen zu können, vollständig erklärt. Die hieraus gezogene Schlußfolgerung ergiebt in ihren Consequenzen, daß die Eigenschaft der Beweglichkeit der Verschiebbarkeit der einzelnen Theile im Innern der Haut eine rein mechanische ist, die selbst der todten Haut, ja jedem Stückchen derselben so lange innewohnen muß, als der Zusammenhang des Organismus ihrer einzelnen Theilchen, bei den verschiedenen Arbeiten, die der Lederarbeiter beim Bearbeiten der Haut vorzunehmen hat, nicht gehemmt oder ganz zerstört wurde. Dem entsprechend bearbeitet der Gerber die zu Oberleder bestimmte Haut; er sucht da, wo Dehnbarkeit, Milde und Weichheit von dem fertigen Fabrikat verlangt wird, die einzelnen Gebilde der Haut vor dem eigentlichen Gerbeprozeß zu erweichen und zu erschlaffen, und hütet sich wohl, das so Erreichte bei dem fertigen Ausgerben zu verändern.

Ebenso spielen in der thierischen Haut die sehr stark vertretenen Haut-Muskeln der Oberhaut, welche von dem Grunde des Haarfollikels bis gegen die äußere Hautschicht verlaufen, eine große Rolle.

Sie sind es, die im lebenden Zustande durch ihr Zusammenziehen bei den Menschen die sogen. Gänsehaut verursachen, dem Thiere aber mit dazu gegeben sind, durch Contraction demselben Abwehr gegen die Angriffe der Insekten und dgl. zu verschaffen. In der gegerbten Haut markiren diese Arrectores pili sich als die festeren Unterlags-Partien. Sie bilden entweder die natürlichen Chagrin-Narben feiner Saffiane, oder treten in der unregelmäßigen, groben Narbenbildung schlecht gearbeiteter Oberleder hervor.

Wir wenden uns nun zu dem sogenannten Fett- oder Unterlags-Gewebe. Für den Gerber hat dasselbe fast gar keinen praktischen Werth, indem es durch Abstoßen oder Abscheeren von der eigentlichen Lederhaut entfernt und in den meisten Fällen nicht mitgegerbt wird. Diese schwammige, fettige Masse ist der lebenden Haut zum Schutz gegeben. Zwischen ihr und der letzteren liegt jenes Adernetz, welches jedem Gerber wohlbekannt ist. Es zeigt genau die Stelle an, bis wohin der Gerber dieses Fett- oder Unterlags-Gewebe von der eigentlichen Lederhaut zu entfernen hat.

Im Vorhergehenden waren wir bemüht, dem Lederarbeiter in anatomischer Hinsicht klare Einsicht über die Zusammensetzung der einzelnen Hautgefüge zu geben. Wie nun solche in chemischer Beziehung sich zu einander verhalten, ist Gegenstand der nächstfolgenden Betrachtungen. Wir glauben dabei nicht irre zu gehen, wenn wir das für den Gerber hiervon Interessante im Allgemeinen so zu klassificiren suchen, daß einerseits die eiweißartigen Körper der Haut der leimgebenden Substanz, beide aber den hornartigen und elastischen Gebilden gegenüber gestellt werden.

Moleschott wie Mulder u. A. lehren uns, daß die eiweißartigen Körper mit zu den Primitiv-Gebilden des thierischen Organismus gehören, aus denen sich später die anderen entwickeln. Für den Gerber ist es daher wohl von Wichtigkeit zu wissen, daß die in der thierischen Haut vorkommenden Gebilde sich allmählich aus den weicheren, eiweißartigen Körpern zu den festeren Substanzen umformen, und daß mit dieser Metamorphose gleichzeitig eine andere vor sich gehen muß, wodurch die Textur der Haut vollständig umgeschaffen wird. Ein recht deutliches Beispiel, aus der Praxis des Gerbers gegriffen, bieten die Mastfelle junger Kälber dar. Sie sind ihrer feinen Textur nach wohl geeignet, ihre Fleischseite bis zur feinsten Glätte schön zugerichteter Kalbfelle herrichten zu lassen; während dieselbe Haut, würden wir solche von demselben Thiere während der Zeit entnehmen, wo es anfängt Gras zu fressen, trotz aller angewandten Kunst des Gerbers wie des Zurichters ein filziges, grobfaseriges Ansehen behält. Verfolgen wir dieselbe Haut und ziehen sie dem Thiere, wenn es noch ein junger, wohlgemästeter Ochse ist, ab, so wird solche sich als „geile Haut" dem Gerber in seinen Schwell-Farben präsentiren und ganz anders sich darin treiben lassen, als wäre dieselbe Haut von einem hungrigen, alten abgetriebenen Zugochsen oder einer alten, ausgedienten Kuh. Hier sind überall die jungen eiweißhaltigen Körper aus der Haut verschwunden und allmählich zur groben Faser, zum Nachtheil des Fabrikats, übergegangen.

Virchow lehrt uns in seiner Cellularpathologie, daß Bindegewebe, und nur dieses allein, die eigentliche leimgebende Substanz ist; und in einer Privat-Correspondenz, darüber befragt, drückt Derselbe sich dahin aus, daß die Zelle selbst nie leimgebend ist. Die zwischen den Zellen liegende Fasermasse enthält den Leim. Das

Eiweiß hält sich zum Theil innerhalb der Zelle, zum Theil auch in der Intercellular-Substanz, neben dem Leim, auf. Ebenso hat das Bindungsmittel der einzelnen Bindegewebsfasern eine andere chemische Zusammensetzung als die Bindegewebsfaser selbst; es löst sich das erstere durch Kalk- oder Barytwasser auf, hingegen die letztere nicht. Angestellte Untersuchungen haben ergeben, daß in 100 Theilen roher, reingemachter Hautblöße

3,5 Eiweiß,
95,0 leimgebende Substanz
1,0 Fett,
0,5 mineralische Bestandtheile

enthalten sind. (cf. Gerberzeitung Nr. 26. 1870.)

Diese Körper sind eben ihrer Natur nach weit von einander verschieden; und die chemischen Verbindungen, die solche mit den verschiedenen, zum Gerben benutzten Stoffen eingehen, sind es eben, welche die Verschiedenheit der Produkte als gegerbte Waare mit bedingen.

Wie wir vorhin angeführt, ist der „Eiweißstoff" derjenige, der sich im thierischen Organismus, also auch in der Haut, als Grundstoff überallwiederfindet. Nach Mulder besteht das Eiweiß aus Stickstoff, Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Schwefel und Phosphor. Die Menge desselben im Blut schwankt zwischen 71 und 87 in 1000 Theilen. Der Gerber findet dasselbe in jeder Haut genugsam vertreten. Nach Moleschott sind diese albuminösen Blutbestandtheile die Mutterkörper einer Reihe von stickstoffhaltigen Stoffen, aus welchen die Gewebe der Haut zusammengesetzt sind. Von diesen, für den Gerber zumeist interessanten Geweben müssen wir hier, nach Moleschott, die hornartigen Substanzen in ihren verschiedenen Modificationen, die Substanzen des elastischen Gewebes und die leimgebende Substanz aufzählen. Die beiden letzteren sind es, welche

der Lederarbeiter nächst dem Eiweißkörper der Haut vorzugsweise behandelt.

Es schließen sich den eiweißartigen Mutterkörpern zunächst die hornartigen Gewebe an, die der Gerber, da wo sie als todte Masse auf der Oberhaut sich ablagern, zu entfernen sucht. Es bedürfen diese eiweißartigen Körper nur unbedeutender Veränderungen in ihrer Zusammensetzung, um unter den vielen Hautgebilden auch die äußere Hautschicht des Thieres zu schaffen.

Weniger ähnlich ist bereits das elastische Gewebe den eiweißartigen Körpern. Es geht ihm, was die Zusammensetzung betrifft, nach Tilanus der Schwefelgehalt ab.

Hinsichtlich ihrer Eigenschaften weichen diese elastischen Gewebe, wie früher schon bemerkt, von allen anderen Körpern, die in der thierischen Haut sich vorfinden, bedeutend ab. Namentlich sind sie sehr schwer löslich und widerstehen längere Zeit den heftigsten Angriffen von Säuren und Kali. Sie bleiben als indifferente Masse stets dem Gerbeprozesse fern und geben nach Mulder, Virchow, Hyrtl u. A. nie Leim.

Das leimgebende Gewebe steht im quantitativen Vorkommen des Stickstoffs, Kohlenstoffs, Wasserstoffs und Sauerstoffs dem Eiweiß nahe. Es giebt beim Kochen den Leim, und Knapp lehrt in seinem Lehrbuch der chemischen Technologie, daß die Umbildung des leimgebenden Gewebes in Gallerte eine ähnliche Umänderung ist, wie die Verwandlung der Stärke in Zucker.

Moleschott berichtet ferner darüber, daß der Leim, so wie er in den Geweben enthalten, im kalten Wasser nicht löslich ist; daß derselbe aber nicht blos durch Kochen in eine lösliche Modification übergeführt werden kann, sondern auch Säuren solches thun.

Virchow nennt in seiner Cellularpathologie die zur Gruppe der Ameisensäure gehörige Essigsäure als das-

jenige Mittel, durch welches das Bindegewebe wie die Muskeln der Haut aufzuquellen sind; und wir haben gefunden, daß die derselben so nahe verwandte Buttersäure solches in noch viel stärkerem Maße thut. Knapp sagt in seiner Technologie, daß die Umwandlung der leimgebenden Substanzen in angesäuertem Wasser leichter und rascher vor sich geht, als in reinem Wasser, am schnellsten jedoch in concentrirter Essigsäure.

Wir haben vorhin besonders darauf aufmerksam gemacht, daß in den verschiedenen Gebilden der thierischen Haut das Eiweiß neben der leimgebenden Substanz vorkommt. In chemischer Beziehung stehen beide sich entschieden gegenüber.

Moleschott lehrt uns in seiner Physiologie der Nahrungsmittel den Unterschied dieser beiden Körper recht deutlich kennen; er sagt u. A., daß das Eiweiß bei einer Temperatur von 60 bis 70 Grad oder durch den Zusatz irgend einer Säure, mit Ausnahme der gewöhnlichen Phosphorsäure und Essigsäure, durch Alkohol, Aether und Galläpfel-Aufguß gerinnt oder gefällt wird. Als besonders interessant hebt er ferner hervor, daß das Eiweiß sich in Salzlösung in ziemlicher Menge auflöst, zumal in kohlensauren Alkalien. Noch stärker hat diese Wirkung das Chlornatrium. Rollet hat in seinen Untersuchungen über die Struktur des Bindegewebes dargethan, daß der in den Bindegewebsmassen eingelagerte eiweißartige Körper durch längeres Liegen in Kalk- oder Barytwasser, unter anfänglich gewaltigem Aufquellen, allmählich gelöst und der Haut entzogen wird, und es ist Thatsache, daß man durch fortgesetztes Bearbeiten mit Kalkmilch sich ein Hautpräparat schaffen kann, das beim Kochen mit Wasser wohl Leim giebt, also das Bindegewebe als die allein leimgebende Substanz unverändert enthält, dagegen vor dem Kochen auf Eiweiß untersucht, selbst mit den vor-

züglichsten Reagentien, wie Queckſilberchlorid oder ſalpeterſaurem Queckſilberoxydul, keine Spur davon erkennen läßt. Aehnliches erwähnt Knapp im Anhange ſeiner Technologie: „Die Leimſiederei.“ Er ſagt darin, daß das ſogenannte Leimgut Monate, ſelbſt über ein Jahr hinaus in Kalkmilch liegen kann, ohne zu verderben. Während dieſer langen Zeit wird das darin vorhandene Eiweiß jedenfalls zerſtört, während die leimgebende Subſtanz verbleibt. Vergl. auch Schmidt's Handb. der Weißgerberei. Wagner ſchreibt in ſeiner Chemie, daß das Eiweiß durch die meiſten Säuren unauflöslich gemacht wird und daß es ſich mit den Alkalien verbinde.

Ganz anders verhält ſich die leimgebende Maſſe des Bindegewebes. Nach Marchant findet ſich der Leim als ſolcher nicht im lebenden Körper, ſondern bildet ſich erſt während des Kochens. Liebich erwähnt, daß der ſo gewonnene Leim in Alkohol, Aether, fetten und ätheriſchen Oelen nicht löslich iſt. Die ausgezeichnet gerbenden Eigenſchaften der Thonerdeſalze und Eiſenſalze rühmt Knapp, bemerkt aber ausdrücklich dabei, daß ſolche den Leim nicht fällen. Mulder erwähnt, daß die Bindegewebe der Haut, mit organiſchen Säuren behandelt, ſich auflöſen, und die Unterſuchungen Eichhorn's erhellen, daß in der ſo gelöſten leimgebenden Subſtanz kein Eiweiß vorhanden war, wohl aber, daß dieſelbe ſich analog dem durch Kochen gewonnenen thieriſchen Leim erwies. Moleſchott beſtätigt ſolches in ſeinem Werke über die „Phyſiologie der Nahrungsmittel“ und ſagt ausdrücklich, daß concentrirte Mineralſäuren und Alkalien den Leim allerdings wohl auflöſen, ihn aber auch ſogleich zerſetzen. Knapp führt ebenfalls an, daß concentrirte Eſſigſäure die Gallerte auflöſt. Dieſe Auflöſung beſitzt noch Klebkraft, gelatinirt aber nicht mehr. Ein Gleiches iſt mit dem mit Salzſäure behandelten Leim der Fall. Con-

centrirte Schwefelsäure und Salpetersäure zersetzen die Gallerte vollständig. — Die Unterschiede, welche diese beiden Körper: die eiweißartigen und die leimgebenden Gebilde der thierischen Haut, kennzeichnen, sind hier genugsam dargethan. Sie sind es, welche für den Gerber das allergrößte Interesse erregen, und durch deren verschiedene Behandlung es ihm nur möglich wird, die verschiedenen Produkte seiner Kunst zu liefern.

Wir haben jetzt noch die in der Haut vorkommenden Fettgebilde zu erwähnen. Dieselben gehören mit zu dem Baumaterial, aus welchem die Haut des Thieres gemacht ist, und sind als Nothwendigkeit den verschiedenen Gebilden derselben beigegeben. Die Fettgebilde der Muskeln, Venen u. s. w. sind so außerordentlich klein, daß sie, so bedeutungsvoll sie auch für die Beweglichkeit des Hautorganismus sein mögen, dadurch für den Gerber ihre Wichtigkeit verlieren. Sie werden zum großen Theil durch die verschiedenen Vorarbeiten, welche die Haut vor dem Gerben durchzumachen hat, entfernt und influiren nicht auf den ferneren Gerbeprozeß. Nach sorgfältig angestellten Versuchen (siehe Gerber-Zeitung XII. Jahrgang 1869 Nr. 1) hat sich ergeben, daß in einer als reingemachten Blöße daliegenden, vierzigpfündigen Haut circa 8 Gramm Fett enthalten sind. — Anders verhält es sich mit den Fettdrüsen, welche am Grunde des Haarsollikels sitzen und den Haaren, namentlich der Wolle, die nothwendige Fettsubstanz zuführen wie auch zur Erzeugung der sogenannten Hautschmiere nothwendig sind.

Es können Fälle eintreten, wo diese Drüsen so gewaltige Fettmassen produciren, daß sie bei der Herstellung gegerbter Waare Unbequemlichkeiten bereiten, und erinnern wir daran, daß alaungare Schafleder vorkommen, die „speckig" sind, d. h., bei denen diese fettigen Massen trotz allen Kälkens und Ausstreichens der Haut nicht zu entfernen waren und

sich im gegerbten Zustande als Fettflecke markiren. Schmackgare Hammelfelle sind oft mit diesem Fehler behaftet und dokumentiren, als Saffian verarbeitet, deren Vorhandensein in der dunkleren Nüancirung des Farbentones.

Die Fettsubstanz der sogenannten Talgdrüsen, welche am Grunde des Haarfollikels in der Haut des Rindviehes vorkommen, wird durch die Prozedur des Kälkens und Schwitzens, sowie durch das ferner nothwendig werdende Glätten, resp. Ausstreichen der Haut leicht beseitigt. Bei Roßhäuten verhält es sich anders: hier wird die fettgetränkte Stelle des Kammes sich stets auszeichnen.

Es hat somit der Gerber sich wenig um diese Fettgebilde zu kümmern; denn aus der Haut, welche durch das Kälken ihrer Haare beraubt wird, wird das einlagernde Fett als fettsaurer Kalk entfernt; während da, wo durch die Prozedur des Schwitzens das Enthaaren erreicht wird, sich durch das Auftreten des Ammoniaks beim Schwitzprozeß das Fett zu fettsaurem Ammoniak verbindet und als solches leicht durch Wässern aus der Haut zu entfernen ist. Von diesem Standpunkt aus betrachtet, ist das darüber Gesagte wohl genügend.

An die Betrachtungen, die wir dem Bau der rohen Haut gewidmet, knüpft sich unmittelbar die Frage, *was mit der Haut vorgeht, wenn sie, dem Körper des Thieres entnommen, ihren Weg zu der Gerberei antritt.*

Es ist selten der Fall, daß die Haut als sogenannte *grüne*, d. h. *frisch abgezogene Schlachthaut* den Händen des Gerbers überliefert wird. Häute, welche nicht gleich auf solche Weise bearbeitet werden können, müssen auf irgend eine Art gegen das Verderben geschützt werden; denn ein

Körper, wie die Haut, so reich an Eiweißgehalt und damit verwandten Stoffen, ist jedenfalls geneigt, sich leicht zu zersetzen.

Wagner lehrt uns, daß die Fäulniß ein besonderer Fall des allgemeinen chemischen Prozesses der Gährung ist; daß aber, um solche vor sich gehen zu lassen, als erste Bedingung das Vorhandensein von Wasser und eine Temperatur von einigen Graden über dem Gefrierpunkt des Wassers genannt werden muß. Wird nun eine solche rohe Haut sofort, nachdem sie vom Thiere abgebalgt, sorgfältig getrocknet, so ist mit ihr allerdings für den Augenblick das geschehen, was geschehen konnte, um sie als gesunde Waare zu erhalten; es ist dies die sogenannte trockne rohe Haut. Witterungs- wie äußere Temperatur-Verhältnisse können aber leicht dem künstlichen Bau der grünen Haut Gefahr bringen und sind dem Gerber als Folgen einer mangelhaften Auftrocknung derselben die „verstunkenen" wie die „verbrannten" Hautstellen nur zu gut bekannt.

Wir sehen hier wieder das „Eiweiß" in der Haut eine Rolle spielen. Es gab in beiden Fällen dasjenige Moment ab, welches das Verderben der Haut bewirkte. Da, wo die fehlerhaften Hautstellen sich als verstunkene Plätze markiren, ist das Eiweiß durch zu langes Feuchtbleiben dem Zersetzungsprozeß zugeführt worden, welcher bei seinem Voranschreiten die ihm angrenzenden Partien der Haut zerstört, indem er die Wandungen der einzelnen Zellen vernichtet.

Virchow, gelegentlich darüber befragt, sprach sich dahin aus, daß durch faulige Gährung zerstörte Zellen sich nicht wiederherstellen lassen, und in der Praxis ist es nicht bekannt, daß solches der Gerber durch seine Kunst fertig zu bringen vermag.

Bei den sogenannten verbrannten Stellen hat das Eiweiß der Haut in anderer Weise gelitten.

Es werden nämlich viele der rohen Wildhäute ihrer Trocknung wegen im frischen Zustande ausgespannt und den glühenden Sonnenstrahlen ausgesetzt.

Da, wo Fettmassen, welche mechanisch an den Unterlagsgeweben der Haut haften, von diesen Sonnenstrahlen getroffen werden, tritt nun der Fall ein, daß durch die außerordentliche Hitze nicht nur das Eiweiß gerinnt, sondern daß auch die Fettsubstanz an die Stelle des Wassergehaltes in die Haut nachdringt. Es ist somit der zweifache Uebelstand eingetreten, daß einmal aus dem löslichen Eiweiß im Wasser unauflösliches geworden; dann aber der Mechanismus, den die Haut im lebenden Zustande besaß, durch Zusammenschrumpfen und Festbraten der Bindegewebe inhibirt wurde.

Ein dritter Fall, welcher dem Gerber oft lästig werden kann, ist der, daß die Haut die mit dem Namen „verhitzt" bezeichnete Untugend besitzt. Hier geschah es, daß die Haut bei nicht ganz vollendeter Trocknung, oder wenn solche geschehen, durch Feuchtwerden in einen Zustand gelangte, durch welchen in ihr ein gegenseitiges Bewegen der einzelnen Zellwandungen vor sich ging. So in größeren Partien auf einander gehäuft, war die nothwendige Folge, daß sich in solchen Hautstößen allmählich eine so hohe Temperatur entwickeln mußte, bei welcher die feucht gewordenen albuminösen Körper sich zu einer schwer löslichen Masse umformten. Wir finden diesen Fehler häufig bei Rohledern, welche vor oder während ihrer langen Seereise feucht wurden. Ebenso ist es nicht unbekannt, daß diejenigen Rohhäutehändler, welche mit Schaffellen handeln, um der in ähnlicher Weise hervorgerufenen Erhitzung dieser Waare vorzubeugen, gezwungen sind, dieselbe oft umzusetzen oder auszulüften. Fest zusammengeschnürte Ballen roher Häute, selbst wenn die letzteren einen Anstrich von dünner Kalkmilch auf die Aasseite zu ihrem Schutze erhalten haben, suchen Feuchtigkeit anzuziehen und

erhitzen sich dadurch oft bis zum gänzlichen Verderben. Erweicht die getrocknete Haut nicht vollständig, ohne gerade verbrannt oder verhitzt zu sein, so bezeichnet der Gerber dies mit dem Ausdruck „blechig." Wird die rohe Haut unter dem Einfluß des Rauches aufgetrocknet, so bewirken die Produkte der trockenen Destillation, welche der Rauch stets mit sich führt, ein theilweises Erhärten der Eiweißkörper. Solche Häute sind schwer zu erweichen und für manche Fabrikate geradezu unbrauchbar. Man war deshalb darauf bedacht, die Haut dem Gerber in einem Zustande vorzuführen, welcher diese Uebelstände ausschließt, und wählte dazu das antiseptische Mittel des Salzens. Die rohe Haut wird frisch aus den Schlächtereien genommen, ihres Schmutzes entledigt und nun mit See- oder Kochsalz bestreut. So gesalzen kann sie ohne Gefahr für ihre innere Güte aus den entlegensten Gegenden dem Gerber zugänglich gemacht werden und kommt unter dem Namen „naß gesalzenes Rohleder" in den Handel. Das Salz wirkt vorweg antiseptisch auf die Albuminate der rohen Haut und läßt ein Faulen derselben nicht eintreten. Moleschott belehrt uns, daß hierbei ein Theil des Eiweißes der Haut durch die Salzlösung sich löst, und wir bemerken beiläufig, daß das Eiweiß gleichzeitig durch den Einfluß des Chlornatriums vorbereitet wird, Wasser und Kalkhydrate, so wie die dem Gerbeprozeß zugehörigen Säuren leichter aufzunehmen.

Wird die Haut zu spät oder nicht genügend mit Salz bestreut, so entstehen auf derselben „haarlose Stellen," welche später sich in sogenannte „Salzflecke" umwandeln.

Hier witterte das Eiweiß der Rete malpighii-Schicht aus, durchbrach hierbei die Epidermis und ließ dieselbe in größeren oder kleineren Partien als krebsartig durchfressene Masse auf die eigentliche Lederhaut fest aufsitzen.

Entstehen bei gesalzenen Häuten sogenannte Rostflecke,

bekommen sie Stellen von hochrother, rosagefärbter oder rostbrauner Farbe, so ist dies ein Beweis, daß die Eiweißkörper solcher Häute zu leiden beginnen oder gelitten haben. Ammoniak-Salze, die Produkte fauliger Gährung, wirkten noch mehr zerstörend auf die faulenden Albuminate und färbten dieselben, als Zeichen der Zersetzung, roth. Noch wollen wir hier erwähnen, daß frische Schlachthäute, auf der Fleischseite gesalzen, sei es durch einen Salzanstrich, sei es mit Salpeter- oder Thonerde-Verbindungen überzogen und dann getrocknet, eine Waare geben, welche den Namen „trocken gesalzenes Rohleder" trägt. Je nachdem dieser Anstrich gewesen, wird ein Einwirken auf die Eiweißkörper der so behandelten Haut stattgefunden, die Natur derselben sich verändert haben; denn nur das Verhalten ihrer Eiweißkörper ist es, welches den Unterschied zwischen der grünen und der getrockneten, der naß gesalzenen und der trocken gesalzenen rohen Haut bedingt.

Alle Veränderungen, welche mit der Haut des Thieres vor sich gehen, um sie zu einem brauchbaren Leder umzuformen, basiren in dem Verhalten ihrer Eiweißkörper, ihrer leimgebenden Substanz und ihres groben Fasernetzes indifferenter Gewebe während ihrer Bearbeitung. Die Veränderungen selbst aber stützen sich theils auf chemische, theils auf physikalische Vorgänge.

Verfolgen wir die Behandlung der rohen Haut bis dahin, wo mit ihr, als „reingemachte Blöße," der Prozeß der Umbildung in Leder beginnen kann, so finden wir überall als erstes und wichtigstes Moment bei deren Bearbeitung ein Einwirken auf ihre Eiweißkörper.

Das Erste, was der Gerber mit seiner rohen Haut vornimmt, ist, daß er sie in klarem, kaltem Wasser einweicht.

Die Beschaffenheit des Wassers, mit dem der Gerber arbeitet, ist und bleibt stets ein wichtiger Factor für die Erzeugnisse seiner Kunst. Kaltes, fast chemisch reines Wasser, welches fast unlöslichem Fels oder reinem Kiesel entspringt, möglichst salz- und luftfrei ist, ist das zum Gerben beste. Mineralsalze, Kalk, Gips, Chlorcalcium u. s. w. sind dem Gerbeprozeß sehr nachtheilig; ebenso wirken erwärmtes, mit Luft geschwängertes, ozonisirtes, schmutziges und faules Wasser überaus schädlich auf die Albuminate und beschleunigen deren Zersetzung.

Ist die rohe Haut durch das Einweichen von anhaftendem Schmutze und dem Blute befreit, so schreitet der Gerber zur zweiten Prozedur, welche mit der Haut vorgenommen werden soll, zu der „Enthaarung" derselben.

Die Haare sind in der Haut wurzelnde Hornfäden, deren Erzeugung und Wachsthum, wie bei der Oberhaut und den Nägeln, auf der „Zellenmetamorphose" beruhrt. Jedes Haar wird in die „Wurzel" und den „Schaft" getheilt. Die „Haarwurzel" ist der in die Haut eingesenkte kleinere Abschnitt des Haares, wogegen der „Schaft des Haares" aus derselben zu Tage tritt und den freien Theil des Haares ausmacht. Die Haarwurzel steckt in einer taschenförmigen Höhle der Haut. Diese heißt „Haarbalg." Am Grunde des Haarbalges sitzt ein kleines, gefäß- und nervenreiches „Wärzchen," welches das Secretionsorgan für jenen formlosen Stoff ist, aus welchem sich die „Haarzellen" erst bilden müssen. Auf dieser Warze sitzt der breite Theil der Haarwurzel auf: „Haarknopf", auch „Haarzwiebel" genannt.

Bei dem Enthaaren der Haut gilt es vor allen Dingen, dort diese Partien in ihren Albuminaten zu schwächen, die einzelnen Hautgefüge zu lockern, weil, wenn dies geschehen,

die Haare mit leichter Mühe aus der Haut zu entfernen sind.

Wir wissen, daß die Natur sich zu dem Zusammenleimen von Hautgebilden eiweißhaltiger Körper bedient.

Die Aufgabe des Gerbers muß also die sein, daß er zur Lockerung dieses Mörtels zu denjenigen Mitteln greift, die zersetzend auf die Albuminate wirken und ihre Bindekraft schwächen. Um die Enthaarung regelrecht vor sich gehen zu lassen, müssen also vor allen Dingen die Eiweißkörper in der Haut erweicht werden. Bei der grünen und naß gesalzenen Haut genügt öfteres Umweichen in klarem, kaltem Wasser; wogegen die getrocknete rohe Haut, deren Eiweißkörper sich schwerer lösen, vorher oft mit Flüssigkeiten zu bearbeiten ist, welche chemisch stärker auf die Albuminate einwirken. Die Praxis bedient sich dazu der Brühen, welche die Produkte fauliger Gährung, resp. Ammoniaksalze enthalten. Verdünnte Kali- und Natron-Laugen schaffen ähnliche Resultate. Ebenso bekannt ist die lösende Wirkung der Schwefelverbindungen mit den Alkalien und alkalischen Erden; namentlich besitzt das Schwefelnatrium die Eigenschaft, scharf aufgetrocknete Häute rasch und sicher zu erweichen.

Es ist somit unter dem Erweichen der Haut auch ein chemisches Einwirken auf die Albuminate in derselben zu verstehen. Ein ungebührlich langes Erweichen (Wässern) der Haut kann nur nachtheilig wirken, denn der einmal angeregte Prozeß fauliger Gährung in der Haut, der sofort mit dem Absterben lebender Gebilde beginnt, geht, wenn auch langsam, so doch selbst im frischesten Wasser bei einigen Graden über 0 Grad voran. Beim Wässern wird stets durch den voranschreitenden Prozeß fauliger Gährung ein Theil der Albuminate der Haut entführt, welcher in dem dazu benutzten Wasser durch Reaction mit Queckfilberchlorid nachzuweisen ist. Jedes zu lange Wässern muß daher das Ei-

weiß in zu großer Menge der Haut entziehen, so den einzelnen Gefügen derselben ihr Bindemittel rauben und die Haut der Zerstörung zuführen. Namentlich wirken hier Wärme oder Verunreinigungen des Wassers durch organische Substanzen höchst nachtheilig, ja oft urplötzlich zerstörend auf die Hautgebilde. Soll die Ursache dieser verheerenden Wirkung aufgehoben werden, so muß man fäulnißwidrige Mittel in Anwendung bringen; beispielsweise empfiehlt die Gerberzeitung XI. Jahrgang Nr. 41 1868 das von Lipowitz erfundene „Conservations- und Desinfections-Pulver." Sollen, um ein besseres Erweichen der Haut eintreten zu lassen, die inneren Hautgefüge mechanisch von einander gereckt werden, so geschieht dies durch das Bearbeiten der rohen angewässerten Haut auf dem Schabebaum, oder in der Hautwalke, also durch Stoß oder Druck. Diese Bearbeitung ist dort zu empfehlen, wo die zusammenbackenden Hautgebilde scharf aufgetrockneter roher Häute ein Eindringen des sie erweichenden Wassers zu den inneren Gefügen derselben erschweren; sie muß mit Sachkenntniß und Vorsicht ausgeführt werden, da durch heftiges Angreifen der elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut diese ihre Spannkraft einbüßen und das fertige Fabrikat dann lappig weich erscheinen lassen. — Ist die Haut wohl vorbereitet, so kann der Enthaarungsprozeß mit derselben beginnen.

Die verschiedenen Methoden des Enthaarens bilden den Scheideweg, der es dem Gerber freistellt, aus der Haut „Sohlleder" oder „Oberleder" zu bereiten.

Bei der Fabrikation der „Sohlleder" wird die Haut zum Zweck ihres Enthaarens einer „fauligen Gährung" unterworfen, während man bei der zu „Oberleder" bestimmten rohen Haut zu gleichem Zweck diese Prozedur durch die „ätzende Einwirkung

im Wasser gelöster Salze der Alkalien oder „alkalischer Erden" vor sich gehen läßt.

Die Praxis bedient sich hierbei vorzugsweise des „Kalkhydrats," und sei hier bemerkt, daß, falls aus technischen Gründen die zu „Oberleder" bestimmte rohe Haut durch andere Mittel ihrer Haare, ihrer Wolle und dergl. beraubt wurde, schließlich doch ein „Kälken" eintreten muß zum Zwecke der vollständigen Entfernung der „Grundhaare" wie zur „Lockerung ihrer inneren Gefüge." Diese letzte Operation wird mit dem technischen Ausdruck „Aeschern" bezeichnet, und es ist entscheidend, daß das aus dieser so behandelten rohen Haut geschaffene Fabrikat zur Klasse der Oberleder zählt.

Die zu Sohlleder bestimmte rohe Haut wird zum Zweck ihrer Enthaarung einer „fauligen Gährung" unterworfen, welche in der Praxis in den meisten Fällen durch die Prozedur des sogenannten „Abschwitzens" vor sich geht.

Der Gerber bringt die vollständig gewässerte Haut in einen verschlossenen Raum, wo sie allmählich einen höheren Grad fauliger Gährung erreicht. Das Eiweiß der Zellenelemente der am Grunde des Haarfollikels befindlichen Hautgefäße fängt an, sich allmählich unter Absorption des der Haut mechanisch anhaftenden Wassers und unter beschränktem Luftzutritt zu zersetzen. Es tritt hierdurch eine erhöhte Temperatur ein, die, wenn der Prozeß des Schwitzens vor sich gehen soll, jedenfalls 7 bis 8 Grad Réaumur betragen muß, die aber, wenn sie über 15°—18° R. steigt, die Haut rasch der Zerstörung zuführt. Hierbei entwickelt sich dann bei stets zunehmender Temperatur ein heftiger, stechender Ammoniakgeruch, der deutlichste Beweis rasch voranschreitender Zersetzung. Es muß der Gerber seine ganze Aufmerksamkeit darauf richten, dieser Zersetzung zur rechten Zeit Halt zu

gebieten, da, wenn dies nicht geschieht, nicht allein die Haarbälge in ihrem Sitze gelockert werden, sondern auch die angrenzenden Partien, namentlich die jüngeren Elemente des nach Malpighii genannten Schleimnetzes, das Rete malpighii, mit zu leiden anfangen.

Diese in Verwesung übergehende Masse des Rete malpighii markirt sich auf der Hautoberfläche als die sogenannte „Pinke oder Stippen," mit dem bloßem Auge sichtbare Punkte. Die äußere Oberhaut erscheint durchlöchert, das darunter liegende Rete malpighii ist in eine schlammige Substanz verwandelt, die sehr geneigt ist, den begonnenen Grad der Zerstörung weiter fortzupflanzen. Wird ihr nicht mit aller Macht ein Damm entgegengesetzt, so bilden sich diese Punkte zu ganzen Reihen aus und zerfressen die Epidermis der Haut.

Die ganze Unterlage der äußeren Hautschicht ist dann in Gährung begriffen, welche dieselbe in kurzer Zeit von den Hautpapillen ablöst, und die in ihrem Gefolge den großen Nachtheil mit sich führt, daß die Zellenelemente der tiefer liegenden Hautmasse allmählich in ihren Eiweißkörpern vernichtet werden, wodurch devastirte Plätze entstehen, die der verstunkenen Stelle einer Haut ganz analog sind.

Auch das Bindegewebe unterliegt dann dieser Zerstörung: es verliert seinen Leimgehalt, und nur die indifferenten Zellenwandungen, wie die groben Maschen des elastischen Gewebes verbleiben der so dem Verderben geweihten Hautmasse.

Verläuft der Gährungsprozeß des sogenannten Schwitzens regelmäßig, ist die Haut zur richtigen Zeit der Schwitze entnommen, ist durch das Einwerfen derselben in frisches, kaltes Wasser der hohe Temperaturgrad, welchen dieselbe beim Schwitzen erreichte, erniedrigt, so hat der Gerber nichts weiter zu thun, als jene zu enthaaren, d. h. die Haare mit

irgend einer Handhabe mechanisch aus ihrem gelockerten Sitze zu entfernen.

Andere Methoden, um die zu Sohlleder bestimmte Haut zu enthaaren, basiren darauf, daß der Gerber die zu enthaarende Haut Flüssigkeiten übergiebt, in denen sich durch Umsetzen gährender Proteïnkörper die „Produkte fauliger Gährung" bilden, so das Eiweiß in der Haut lösen und die Haare in ihrem Sitze lockern. Asiatische Völkerstämme bedienen sich zum Enthaaren ihrer Häute der säuernden Milch oder des mit etwas Kochsalz versetzten Mehlkleisters, oder schwacher Zuckerlösung, in welchen sich das oben angeführte Enthaarungsmittel der fauligen Gährung sehr bald einstellt.

Gleicher Weise geschieht es, wenn eine schwache Salzlösung auf die zu enthaarende Haut einwirkt. Das Salzwasser berührt die Eiweißkörper der Haut, die durch faulige Gährung sich bildenden Ammoniaksalze zerstören dieselben noch mehr und lockern so im Grunde des Haarfollikels den Sitz der Haare.

Die zu „Oberleder" bestimmte Haut wird zum Zweck ihres Enthaarens dem Einflusse „im Wasser gelöster ätzender Salze der Alkalien oder alkalischer Erden unterworfen. Es soll hierbei nicht nur der Sitz des Haarfollikels gelockert werden, sondern auch die Zellenwandungen im Innern der Haut sollen sich mehr oder weniger von einander lösen und den ganzen inneren Bau der Haut geschmeidiger machen.

Man bedient sich hierzu vorzugsweise der „Kalkmilch" und legt in diese das zu „kälkende" Fell. Unter gewaltigem Aufquellen geht das Eiweiß der Haut allmählich mit dem Kalk einer Lösung entgegen, wodurch die Haarfollikeln den festen Sitz in ihren Haarwurzelscheiden verlieren und nun mit leichter Mühe aus der Haut auszustreichen sind.

Um hierbei die Wirkung des heftigen Aufquellens der

Eiweißkörper und das hierdurch nothwendiger Weise bedingte Auseinanderpressen der inneren Hautgefüge in etwas zu begegnen, wird die zu kälkende Haut zuerst in einen sogenannten „faulen Kalk" gelegt. Es ist dies eine Kalkbrühe, in der bereits öfter Häute abgekälkt worden waren, die also durch Aufnahme von Produkten fauliger Gährung an lösender Kraft auf die Albuminate gewonnen, wohl aber hierdurch die Fähigkeit des Aufquellens bedeutend verloren hatte; so ist diese Kalkbrühe vortrefflich geeignet, den Sitz des Haarfollikels zu lockern, ohne die Haut hierbei „prall" aufzutreiben.

Soll Letzteres geschehen, die gekälkte Haut also „nachgeäschert" werden, so hat der Gerber es durch Gaben von frisch gelöschtem Kalk — der Haut kurz vor oder nach dem Haaren gegeben — in der Hand, hier den Zustand des „Prallwerdens" je nach Belieben, nach Maß und Zeit, eintreten zu lassen. Das „Prallwerden" der gekälkten Haut erst nach dem Haaren, durch Einlegen derselben in „frischen Kalk", zu bewirken, hat da, wo es nöthig, den entschiedenen Vortheil, daß trotz des erneuerten heftigen Kälkens die Haare sich nicht mehr mechanisch in der Epidermis fest klemmen können: ein Fall, der sich durch das Einlegen der Haut in Brühe frisch gelöschten, fetten Kalkes jedesmal einstellt, hervorgerufen einestheils durch das Einlagern von Kalktheilchen in die Poren der Haut, anderntheils durch das Anstehen prall und straff an einander gedrängter Zellenelemente, drittens aber durch bedingtes heftiges Entführen wässeriger Bestandtheile aus den äußeren Hautschichten.

Wird zum Zweck des Enthaarens „angewärmte" Kalkmilch benutzt, so lösen sich die Haare, ohne daß ein Prallwerden der Haut sich dabei einstellt. Der Grund dieser Erscheinung ist folgender: die durch den Einfluß der warmen Kalkmilch sich stark lösenden Albuminate der Haut werden in größerer Menge aus derselben entführt, als die wässerige

Lösung des Kalkes in die Haut einzudringen vermag, und somit geht das Moment des Aufquellens für die Haut verloren; ferner erschlaffen durch die angewärmte Flüssigkeit die Muskeln der Haut in ihren Primitiv-Bündeln der Art, daß dieselben sich nicht mehr in ihrer Lage selbstthätig verändern können.

Bei dem Kälken der Häute durchdringt das Kalkhydrat die ganze Haut, und hat der Gerber wohl Acht zu geben, die Haut nicht allzu lange der zerstörenden Wirkung desselben auszusetzen; die nachtheiligen Folgen, die dadurch herbeigeführt werden, bezeichnet man mit dem Ausdruck des „Verkälktseins." Das Eiweiß wird dabei in großen Massen der Haut entzogen; die Zellenwandungen leiden durch die zerstörende Kraft ätzender Salze; es entstehen Lücken und der innere Bau des fertig gegerbten Leders zeigt die so verhaßte „schwammige" und „lose" Textur verkälkter Waare.

Sollen während des Kälkens der Haut die Albuminate derselben heftig erweicht und angegriffen werden, so hat der Gerber auch hier Mittel zur Hand, dies zu bewerkstelligen, indem er der Kalkmilch Zusätze von Stoffen giebt, welche, wie z. B. Kali- oder Natron-Verbindungen, lösend, selbst heftig zerstörend auf die Eiweißkörper der Haut einwirken.

Tritt umgekehrt der Fall ein, daß von der rohen Haut die Haare durch den Prozeß des Kälkens entfernt werden sollen, hierbei die Albuminate der Haut möglichst wenig zu alteriren sind, so bedient sich der Gerber des sogenannten „Grünkalkes" oder einer „Mischung von Auripigment mit Aetzkalk." In beiden Fällen ist die „doppelte Schwefelungsstufe" hier das wirksame Moment, welches die Haare der Haut zerstört. Da jedoch im Grünkalk wie in der zuletzt genannten Mischung sich stets eine große Menge freien Aetzkalkes befindet, so werden in den Gerbereien unter Anwendung obengenannter Stoffe die Albuminate nach Maß-

gabe dieser Beigabe in der so behandelten Haut dem Einflusse des Aetzkalkes ebenfalls ausgesetzt sein und allmählich seiner Einwirkung unterliegen.

In neuester Zeit findet das „crystallisirte Schwefelnatrium" beim Enthaaren der Häute seine Verwendung. Wurde dasselbe in starken Dosen gegeben, so zerstört die höhere Schweflungsstufe des Schwefelnatriums die Textur der Haare. Schwächere Dosen, namentlich dem Aetzkalk zugesetzt, lockern in kurzer Zeit den Sitz der Haare, ohne tiefer in die Haut einzudringen. Zu diesem Zweck wird das zu enthaarende Fell mit einem dünnen, Schwefelnatrium enthaltenden Kalkbrei auf der Haarseite bestrichen und dann, die Haarseite nach innen, auf Haufen gesetzt; in einigen Stunden ist der Sitz der Haare gelockert.

Bei Wollfellen, wo es darauf ankommt, die dem Felle zu entnehmende Wolle noch technischen Zwecken unverkürzt zu erhalten, wird das „abzuschwödende" Fell mit einer dieser zuletzt genannten Kalkverbindungen, oder mit Aetzkalk allein, vom Aas aus bestrichen und so zusammengerollt, daß die Wolle von dem Enthaarungsmittel verschont bleibt. In beiden Fällen dringt der Kalk vom Aas aus bis zum Sitz des Haarfollikels. Wurden nun haarzerstörende Mittel, wie die oben angeführten, angewendet, so wird die Haarwurzel zerstört, ohne der Wollfaser selbst Nachtheil zu bereiten, und diese läßt sich nun dem Fell entnehmen. Drang jedoch nur Aetzkalk in die Haut, so löste sich in diesem Falle der Sitz der Wolle theils durch die Einwirkung des Aetzkalkes, theils durch von außen hereinbrechende, ebenfalls die Eiweißkörper am Sitz des Haarfollikels lösende faulige Gährung.

Wir haben gesehen, daß, je nachdem die thierische Haut sich beim Gerben zu einer steiferen, festeren Masse, wie die des „Sohlleders," oder zu einer weicheren, loseren, wie bei den „Oberleder-Arten," umformen soll, der Gerber zum Ent-

haaren der rohen Haut sich entweder der fauligen Gährung oder des Kalkhydrates, letzteres mit oder ohne Verbindung seiner höhern Schwefelungsstufe, bedient.

In der großen Kette von Prozeduren, welche die Haut vom rohen Zustande bis zum gegerbten zu durchlaufen hat, ist hier die Stelle, wo die Glieder dieser beiden Hauptspecies der Lederfabrikation sich zuerst trennen. Gilt es vor allen Dingen, dem Sohlleder Festigkeit, einen gewissen Grad von Steifheit zu geben, so kommt es (theoretisch betrachtet) hauptsächlich darauf an, alle einzelnen Hautgebilde der rohen Haut so viel wie möglich zu erhalten, damit bei dem ferneren Verlauf des Gerbeprozesses Materialien vorhanden seien, die eben zur Sohlleder-Bildung nöthig sind. Deshalb griff die Praxis beim Enthaaren ihrer zu Sohlleder bestimmten Haut zu der fauligen Gährung.

Ganz anders verhält es sich bei den Oberleder-Arten. Diesen will man einen gewissen Grad von Biegsamkeit, Elasticität und Geschmeidigkeit geben. Um solches zu erreichen, ist es nothwendig, die Beweglichkeit des inneren Hautorganismus durch die Bereitungsweise des Leders in keiner Weise zu hemmen; im Gegentheil, man muß bei einzelnen Oberleder-Sorten speciell darauf hinwirken, daß die Dehnbarkeit des Hautgewebes erhöht werde. Man hat ferner dafür zu sorgen, daß, um solche zu erreichen, nicht nur die einzelnen Gebilde der Haut von einander gelockert werden, sondern daß auch zwischen diesen einzelnen Zellenwänden für den Körper, den der Gerber zum Aufpolstern der Haut nothwendiger Weise hineinzuführen hat, Raum geschafft wird.

Deshalb griff die Praxis beim Enthaaren ihrer zu Oberleder bestimmten Haut zum Kalk.

Vergleichen wir nun das äußere Ansehen einer geschwitzten Haut mit einer gekälkten, so finden wir, daß der

Stoff der letzteren im Gegensatz zur ersten sich aufgequollen und prall ergiebt. Ihre Gesammtmasse vibrirt bei entsprechender Berührung, während die geschwitzte Haut ein weiches, durchaus nicht aufgequollenes, sondern schlaffes Ansehen zeigt. Der Grund dieses so sehr verschiedenen Aussehens liegt erstens darin, daß das Eiweiß der gekälkten Felle, durch den Einfluß des Kalkhydrates löslich gemacht, sich mit dem Kalkwasser schwängerte, eindringende Wassermengen die Zellenwandungen aus einander preßten, und zweitens in der somit bedingten veränderten Stellung ihrer einzelnen Theile, namentlich der Primitiv-Bündel der Hautmuskeln zu einander.

Ganz anders verhält es sich bei den geschwitzten rohen Lebern. Hier wurde allerdings das Eiweiß auch durch den Prozeß der fauligen Gährung alterirt, jedoch wurden der Haut keine Wassermengen zugeführt, durch welche sie hätte aufquellen können. Zweitens wurden die einzelnen Hautgebilde selbstredend in ihren Lagen nicht verschoben, und somit fand ein gegenseitiges pralles Anstehen derselben in keiner Weise statt: Ursachen genug, um der geschwitzten Haut das eigenthümliche schlaffe, schlüpfrige Ansehen zu geben.

Wenn wir den innersten Bau der eigentlichen Lederhaut, nämlich das grobe Maschennetz indifferenter Gewebe und grober Faserstränge, betrachten, so sehen wir, daß das vitale Leben dieser Gebilde sich allmählich verändert und darin die Leitungsfähigkeit so wie die einzelnen Zellen allmählich schwinden.

Wenngleich nun diese indifferenten Gebilde den Einflüssen von Säuren und Alkalien widerstehen, so wird doch das in ihnen, in ihren vereinzelten Zellen und zwischen den einzelnen Strängen, eingelagerte Eiweiß durch den Einfluß des Kalkhydrates allmählich entzogen; dadurch erscheinen diese elastischen Gewebe der so behandelten Haut, unter das Mikroskop gebracht, durchbrochen.

Fig. 3 zeigt die Faser des elastischen Gewebes einer ungekälkten Haut. Sie trägt das Gepräge des Compacten, des völligen Geschlossenseins und entspricht so dem Aussehen, welches sie in der rohen Haut vor dem Kälken hatte.

Fig. 3.

Fig. 4 läßt deutlich die Spuren der Wirkung, die das Kalkhydrat beim Kälken der rohen Haut auf dieſe Hautgebilde auszuüben im Stande war, erkennen. Der Strang des

Fig. 4.

elastischen Gewebes ist durchbrochen; die eingelagert gewesenen Eiweißkörper sind durch das Kälken und durch die hierdurch bedingten weiteren Bearbeitungen, welche die rohe, zu Oberleder bestimmte Haut zu erleiden hatte, gelöst und ausgeschwemmt worden.

Wir sehen hier wieder das Eiweiß der Haut eine bedeutende Rolle spielen und Ursache und Wirkung sich naturgemäß um dasselbe an einander reihen. Ist das Fluidum des Eiweiß nicht mehr in seinem natürlichen Zustande, so können die verschiedenen Prozesse des Enthaarens nicht richtig vor sich gehen und sich in ihren Folgen nicht, wie angegeben, äußern. Die Praxis überzeugt uns von der Richtigkeit dieser Behauptung. Rohe Häute, welche „verbrannt", oder „verhitzt" sind, lassen sich entweder gar nicht oder nur mit großen Gefahren für die Haut und nur höchst mangelhaft schwitzen oder kälken. „Salzhäute", die entweder nicht genug oder zu lange gewässert, schwitzen sehr schlecht: das eine Mal, weil eben Salztheile noch die Albuminate in der Haut vor Fäulniß schützen, das andere Mal, weil eben die Haut verwässert, d. h. ihre Albuminate durch übermäßiges Verweilen im Wasser ausgelaugt, entkräftet wurden. Felle, in welchen das Albumin durch „faulige Gährung" gelitten hat, lassen allerdings wohl die Haare, schwellen aber, in Kalkhydrat gebracht, nur unvollkommen auf und liefern, wenn sie in diesem einige Zeit geblieben, ein schwammiges, in der Textur durchaus loses Leder. Das Eiweiß war in letzterem Fall durch faulige Gährung in einen Zustand versetzt, der es mi Schnelligkeit dem Kalkwasser zuführte, und dadurch wurden die Zellenwandungen des Stoffes beraubt, der solche an einander kittete.

Verfolgen wir nun den Gang der Sache weiter, so ist es einleuchtend, daß die regelrecht geschwitzte Haut in ihrem völlig erweichten, von Haaren und Schmutz befreiten Zu-

Fig. 4 läßt deutlich die Spuren der Wirkung, die das Kalkhydrat beim Kälken der rohen Haut auf dieſe Hautgebilde auszuüben im Stande war, erkennen. Der Strang des

Fig. 4.

elastischen Gewebes ist durchbrochen; die eingelagert gewesenen Eiweißkörper sind durch das Kälken und durch die hierdurch bedingten weiteren Bearbeitungen, welche die rohe, zu Oberleder bestimmte Haut zu erleiden hatte, gelöst und ausgeschwemmt worden.

Wir sehen hier wieder das Eiweiß der Haut eine bedeutende Rolle spielen und Ursache und Wirkung sich naturgemäß um dasselbe an einander reihen. Ist das Fluidum des Eiweiß nicht mehr in seinem natürlichen Zustande, so können die verschiedenen Prozesse des Enthaarens nicht richtig vor sich gehen und sich in ihren Folgen nicht, wie angegeben, äußern. Die Praxis überzeugt uns von der Richtigkeit dieser Behauptung. Rohe Häute, welche „verbrannt", oder „verhitzt" sind, lassen sich entweder gar nicht oder nur mit großen Gefahren für die Haut und nur höchst mangelhaft schwitzen oder kälken. „Salzhäute", die entweder nicht genug oder zu lange gewässert, schwitzen sehr schlecht: das eine Mal, weil eben Salztheile noch die Albuminate in der Haut vor Fäulniß schützen, das andere Mal, weil eben die Haut verwässert, d. h. ihre Albuminate durch übermäßiges Verweilen im Wasser ausgelaugt, entkräftet wurden. Felle, in welchen das Albumin durch „faulige Gährung" gelitten hat, lassen allerdings wohl die Haare, schwellen aber, in Kalkhydrat gebracht, nur unvollkommen auf und liefern, wenn sie in diesem einige Zeit geblieben, ein schwammiges, in der Textur durchaus loses Leder. Das Eiweiß war in letzterem Fall durch faulige Gährung in einen Zustand versetzt, der es mi Schnelligkeit dem Kalkwasser zuführte, und dadurch wurden die Zellenwandungen des Stoffes beraubt, der solche an einander kittete.

Verfolgen wir nun den Gang der Sache weiter, so ist es einleuchtend, daß die regelrecht geschwitzte Haut in ihrem völlig erweichten, von Haaren und Schmutz befreiten Zu-

stande nur nöthig hat, von Neuem Wasser aufzunehmen, um für die Operation des Scheerens wohlvorbereitet zu sein.

Eine solche Haut, in frisches, kaltes Wasser gebracht, beginnt sofort zu quellen. Je gesunder, je reichlicher die Eiweißkörper darin vertreten sind, desto mehr „geht die Haut auf" nach ihrem Enthaaren, d. h. ihre Zellenelemente werden durch das Erquellen ihres Eiweißgehaltes durch frisches Wasser aufgetrieben. Es erlangt die Haut hierdurch einen gewissen Grad von Fülle, ein kerniges, volles und kräftiges Anfühlen, welches sich jedoch bei Häuten, deren Eiweißkörper spärlich vertreten oder gelitten haben, oder durch das Einliegen in warmem, ozonisirtem, mit faulenden Stoffen verunreinigtem Wasser ferner leiden, sich nicht einstellt.

Bei der gekälkten Haut ist es anders. Ehe diese auf dem betretenen Wege weiter schreiten kann, muß dieselbe einer Behandlung unterzogen werden, die den Einfluß, welchen das Kalkhydrat auf die Haut ausübte, beseitigt. Durch die Inclination des letzteren zu dem Eiweiß quoll solches auf. Es drangen kleine Kalktheilchen zwischen die Geschiebe der Haut und lagerten sich darin ab. Diese Kalktheilchen sind dem ferneren Gerbeprozesse überaus nachtheilig, da sie die Wirkungen der zum Gerben benutzten Stoffe beeinflussen, sich mit denselben chemisch verbinden und so als harte Masse in dem fertig gegerbten Leder sich um die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut mechanisch ansetzen und diese in solcher harten spröden Umhüllung leicht zerbrechlich machen. Als schlagendes Beispiel können wir hier die Mürbheit sogenannter „verbrannter weißgarer" Leder anführen, bei denen sich beim Einlegen einer kalkhaltigen Blöße in Alaunlösung schwefelsaurer Kalk bildet, dieser als eine spröde, überaus leicht brüchige Masse die indifferenten Fasern des elastischen Gewebes umschloß und so die Haltbarkeit der letzteren beeinträchtigte. Soll nun hier ihre fernere Wirkung aufgehoben

werden, so ist es nothwendig, diese Kalktheilchen auf irgend eine Weise wieder zu beseitigen, wozu in vielen Fällen das gewöhnliche Mittel des „Wässerns" und des „Ausstreichens" gekälkter Felle genügt. Soll jedoch ein vollständiges Entkälken vor sich gehen, soll dem späteren fertig gegerbten Oberleder große Geschmeidigkeit und Dehnbarkeit gegeben werden, so ist es durchaus nöthig, die gekälkte Haut mit sogenannten Beizen zu behandeln: Stoffe, die mit dem Kalk nicht nur eine chemische Verbindung einzugehen im Stande sind, wodurch derselbe löslich und in diesem Zustande durch das Entfernen aus der Haut für die letztere vollständig unschädlich gemacht wird, sondern die auch den gegenseitgen festen Schluß der einzelnen Wandungen der Zellenelemente in ihren Eiweißkörpern noch mehr lockern, den ganzen Bau der Haut in sich nachgiebiger machen und so die Verschiebbarkeit der einzelnen Hautgebilde erhöhen. Ammoniaksalze, phosphorsaure Verbindungen, Zuckerlösungen, die Säuren gährender Proteïnkörper, Mineralsäure in ihrem mit Wasser verdünnten Zustande sind es, welche in ihrer Wirkung nicht nur zu dem in der Haut einlagernden Kalk, sondern auch zu den Eiweißkörpern der Haut das chemische Mittel abgeben, genannten Zweck zu erreichen.

Aus gleichem Grunde „walkt" und „stampft" der Gerber seine zu Oberleder bestimmte enthaarte Haut so lange, glättet, streicht und wäscht dieselbe danach durch öfteres Umweichen in frischem, klarem Wasser so oft aus, bis sie, um sich eines technischen Ausdrucks zu bedienen, vollständig „kalkfrei" und „verfallen" daliegt.

Doch wehe, wenn hierbei nicht das richtige Maß eingehalten wird! Nicht nur durch das Entziehen der Eiweißkörper werden dann auf chemischem Wege die einzelnen Zellenwandungen von einander getrennt und die groben Fasern indifferenter Gewebe dadurch bloßgelegt, sondern es werden

auch durch heftiges Zerren, Stoßen oder Schlagen die inneren Gefüge der Haut gelockert und ihrer Elasticität beraubt.

In diesem Zustande kann die verfallene, rein gemachte Blöße, dem Wasser übergeben, wohl das letztere in sich aufnehmen und sich mit demselben wie Fließpapier füllen, nie aber von Neuem darin aufquellen, wie wir dies bei der durch faulige Gährung enthaarten, zu Sohlleder bestimmten Haut wahrgenommen.

Noch muß gesagt werden, daß die rohe Haut, bevor sie als „reingemachte Blöße" den Weg des eigentlichen Gerbeprozesses betritt, von ihrem Fett- oder Unterlags-Gewebe durch „Abstoßen", „Schaben", oder „Scheeren" zu befreien ist. Bei der Sohlhaut geschieht dies nach dem Haaren und Putzen. Bei der Oberlederhaut ist dies allerdings auch nach dem Haaren vorzunehmen, jedoch vor dem Reinmachen und zwar zu einer Zeit, woselbst die Haut in Folge der in ihr noch eingelagerten Kalkhydrate sich durch ein pralleres Anstehen ihrer einzelnen Gebilde am besten dazu eignet.

Bringt das Abscheeren dieses Fett- oder Unterlage-Gewebes für die Sohlhaut nur die Gefahr des zu tiefen Einschneidens in die eigentliche Lederhaut, so hat bei der zu Oberleder bestimmten Haut der Gerber nicht allein auf diesen Umstand, sondern auch darauf Bedacht zu nehmen, daß bei dem gewaltsamen Entfernen dieser Theile durch zu heftiges Ausrecken der Haut deren Narben nicht zersprengt, die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut nicht zerrissen werden. Im ersteren Falle bilden sich Risse in der sogenannten Pflasterschicht der Epidermis, die bis tief in das darunter liegende Rete malpighii reichen und dadurch die Güte und Reinheit des Narbens sehr beeinträchtigen.

Werden die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut gewaltsam ausgedehnt, so verliert die Haut ihren inneren Halt. Diese elastischen Gewebe sind in den Dünnungen

und den Bauchpartien der thierischen Haut, namentlich weiblicher Geschöpfe, stark vertreten und am meisten ausgebildet. Wie in Fig. 5 zu erkennen, sind sie so geformt, daß sie sich

Fig. 5.

ausdehnen lassen, um sich gummiartig wieder zusammen zu ziehen; es liegt in ihren spiralförmig gedrehten Ausläufern dieselbe Elasticität, wie in ihren federartig an einander lehnenden, derb anstehenden Strängen.

Werden diese Hautgebilde öfter gewaltsam ausgedehnt, sei es durch natürliche Umstände beim lebenden Thiere, oder zerrissen durch äußere Einwirkungen auf die todte rohe Haut, so geht das Vermögen ihrer Elasticität verloren. Die so gelittenen Hautpartien erscheinen stets lose und verleihen dem fertigen Leder das Ansehen des „lappigen."

Ein Beispiel giebt die zu Oberleder verarbeitete Haut einer alten Kuh. Hier sind durch öfteres Kalben die Partien der Bauchhaut sehr geschwächt. Die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut waren bereits sehr mitgenommen und verloren durch das gewaltsame Abstoßen des Fett- oder Unterlags-Gewebes vollends die Spannkraft.

Liegt die Haut als rein gemachte Blöße da, so theilt die fernere Behandlung derselben die Lederbereitung in zwei Hauptmethoden:

Erstens in eine solche, bei welcher die Eiweißkörper und die leimgebende Substanz, oder nur die Eiweißkörper der Haut durch den Prozeß des Gerbens eine chemische Umwnndlung erleiden; hierher gehören die Produkte der Loh-Gerberei und die der Weiß-Gerberei.

Die in der Haut eingelagerten Zellenwandungen und die elastischen Gewebe des groben Maschennetzes der eigentlichen Lederhaut stehen als völlig indifferente Körper den Vorgängen des Gerbeprozesses stets fern und sind und bleiben durch denselben chemisch stets unberührt. Die „elastischen Gewebe" der eigentlichen Lederhaut lassen sich in jedem fertigen Leder leicht wiedererkennen. Es besitzt ihre Oberfläche die Fähigkeit, sich mit denjenigen Stoffen mechanisch zu bedecken, mit welchen die Haut bei dem Prozeß des Gerbens getränkt wurde; jedoch läßt sich dieser in sehr dünnen Lagen anhaftende Ueberzug mit leichter Mühe durch die einfachsten Bleichmittel entfernen.

Zweitens in eine solche, bei welcher, nach dem Entfernen der Eiweißkörper und der leimgebenden Substanz, die indifferenten Fasern des groben Maschennetzes und die Zellenwandungen der eigentlichen Lederhaut durch den physikalischen Vorgang des Färbens, d. h. des mechanischen Anhaftens von nicht zu entfernenden chemischen Umsetzungs-Produkten animalischer Fette, gegen ferneres Verderben geschützt werden. Durch sie entstehen die Produkte der Sämischgarleder-Bereitung.

Zwiſchen beiden Methoden ſteht die Fettgarleder-Bereitung, durch welche gleichzeitig die Eiweißkörper der Haut chemiſch umgewandelt und die indifferenten Faſern der eigentlichen Lederhaut theils mit Fett, theils mit ſeinen Oxydations-Produkten mechaniſch überzogen werden.

Durch kunſtgerechtes Auftrocknen der durch Kalk enthaarten Blöße wird Trommelfell und Pergament hergeſtellt.

Gleichviel welche Art des Gerbeprozeſſes zur Erzeugung des Leders in Anwendung gebracht wird, immer werden wir bei der weiteren Bearbeitung der gereinigten Blöße zunächſt ein Einwirken auf ihre Eiweißkörper beobachten. Erſt wenn dies erfolgt iſt, kann da, wo es nöthig, der richtigen „Präparation der leimgebenden Subſtanz" volle Aufmerkſamkeit zugewendet werden.

Bei der Fabrikation des Sohlleders muß die Erreichung beider unbedingt ſtattfinden, während bei der Herſtellung des Oberleders die Präparation der leimgebenden Subſtanz in viel geringerem Maße verlangt wird, in vielen Fällen ganz wegfällt, ja ſogar oft gar nicht vor ſich gehen kann.

Um dieſe verſchiedenen Vorgänge, welche das zweite Moment in der verſchiedenen Behandlung der Sohl- und Oberleder bilden, zu ermöglichen, bedient ſich die Praxis verſchiedener, dem Pflanzen-, Thier- und Mineralreich entnommener Stoffe.

Die erſteren, tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien, welche auf die Eiweißkörper und auf die leimgebende Subſtanz der Haut während des Gerbeprozeſſes einwirken, kommen in der Lohgerberei in Anwendung.

Von den beiden letzteren, welche in ihrem Einwirken nur auf die Eiweißkörper beschränkt sind, werden die dem Mineralreich zugehörenden Salze in der Weißgerberei, die dem Thier- und Pflanzenreich entnommenen Fette aber in der Fettgarleder-Bereitung benutzt.

Die Loh-Gerberei.

Sohlleder.

Die zu Sohlleder bestimmte Blöße wird zunächst Brühen übergeben, welche sie „aufschwellen" machen, was man technisch „die Haut treiben" nennt.

Der Zweck des Treibens ist folgender; man will durch Dasselbe dreierlei erreichen:

Erstens soll das „Eiweiß in den Zellenelementen der Haut aufquellen", um es unmittelbar danach gerinnen zu lassen;

zweitens soll „die leimgebende Substanz der Haut vorbereitet werden", damit sich dieselbe im weiteren Verlaufe des Gerbprozesses mit der ihr allmählich zufließenden Gerbsäure ebenfalls „chemisch" verbinde und zur unlöslichen Masse umforme;

drittens soll „eine mechanische Umlagerung der Primitiv-Bündel der Hautmuskeln" vor sich gehen, so daß die einzelnen Theile der Haut sich fester und praller an einander legen, um in diesem Zustande durch den ferneren Gerbeprozeß zu erhärten.

Hierauf gründen sich die guten Eigenschaften so gearbeiteter Sohlleder.

Je vollkommener das Erste durch das Treiben erreicht wird, um so vollständiger wird im Fortgange des

Gerbeprozesses die Gerbsäure sich mit diesen Hautgebilden chemisch verbinden. Das Aeußere eines so gearbeiteten Sohlleders ist üppig voll; seine innere Textur, innig verschmolzen, erscheint überall gleichmäßig durchgerbt. Gelang es dem Gerber die durch den richtig geleiteten Schwellprozeß in ihrer Lage zu einander veränderten Theile der Haut in diesem Zustande des prallen Anstehens während des eigentlichen Gerbeprozesses zu erhalten und darin zu befestigen, so wird bei genügender Elasticität das fertige Fabrikat eine in allen Theilen der Haut gleichmäßige, starre Festigkeit besitzen, welche der Gerber einen „guten Stand" nennt und der zu den Tugenden guter Sohlleder gerechnet wird. Dieser „gute Stand" ist wohl zu unterscheiden von einer, der fertig gegerbten Sohlhaut mechanisch durch äußeren Druck gegebenen Festigkeit oder der knochigen Härte zuviel geschwellter Sohlleder.

Der Vorgang des Treibens ist folgender:

Um die Haut zu schwellen, läßt man sie Flüssigkeiten durchlaufen, welche dadurch bereitet wurden, daß man tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien, die in Berührung mit der zu gerbenden Haut während des Gerbeprozesses sauer geworden, der sogenannten „Sauren Lohe", mit Wasser auslaugt, und welche technisch „Schwell-" oder „Treibfarben" genannt werden. Der Sohlledergerber muß deren einen ganzen Cyclus haben, will er der zu Sohlleder bestimmten Haut durch das Treiben die erforderliche Fülle und Festigkeit geben. Er beginnt damit, seine Blöße derjenigen Farbe anzuvertrauen, die durch längeren Gebrauch die in ihrer Wirkung schwächste geworden ist. In bestimmten Zeiträumen rückt die zu treibende Haut in weniger benutzte, also stärkere Brühen und gelangt endlich in die auf eben angeführte Weise für sie frisch angestellte Treibfarbe, in der selbstverständlich nicht nur der größte Gehalt an Gerbsäure ist, sondern auch diejenigen Säuren

zu finden sind, welche, mit der weinigen Gährung beginnend, in sauer gewordenen tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien durch den Prozeß dieser Umbildung wachgerufen wurden. Ein kleiner Zusatz ungebrauchter, frisch gemahlener tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien zu diesen Brühen dient denselben als Ferment und erregt von Neuem in ihnen den Gährungsprozeß.

Dadurch, daß die zu treibende Haut in kürzeren oder längeren Zeitfristen eine Stufe dieses Farbganges vorwärts geschoben wird und man ebenso oft eine frische oder Kopffarbe in dem Gefäße von Neuem anstellt, in welchem zuvor die schlechteste, nun entfernte Farbe gewesen, wird aus der kräftigsten obersten schließlich die schlechteste übelriechende, die sogenannte „Stinkfarbe". In diesen Stinkfarben ist durch die hindurchgegangenen Häute der darin gewesene Gehalt von Gerbsäure wie der anderen, dem Gerbeprozesse angehörenden, der Milch- und Ameisen-Säure-Gruppe zufallenden vegetabilischen Säuren so vollständig aufgesogen, daß darin kaum noch Spuren zu entdecken sind. An Stelle derselben und in demselben Verhältniß ihrer Abnahme bildeten sich in diesen Stinkfarben nach und nach in immer stärkerem Grade, am stärksten in der zumeist benutzten Farbe, durch welche die meisten Häute gegangen waren, die Produkte fauliger Gährung: „Ammoniaksalze".

So müssen die Flüssigkeiten beschaffen sein, in denen sich die zu Sohlleder bestimmte Haut zuerst bewegt. Ihr Voranschreiten soll ein langsames sein, denn vor allen Dingen ist es nöthig, den vegetabilischen Säuren Zeit zu geben, sich durch den Schwellprozeß in den Farben selbst verschieden auszubilden und unter wechselnden Verhältnissen ihre Wirkung auf das Eiweiß wie auf die leimgebende Substanz zu äußern. Selbstrebend bleiben dabei die festeren Bindegewebsmassen anfänglich unberührt, während die Am-

moniakſalze auf die Eiweißkörper der Haut ſofort einen kräftig löſenden Einfluß ausüben. Würde jene Wirkung eine zu lange andauernde ſein, ſo müßte die Haut unbedingt zu Grunde gehen. Die Wirkung des Erweichens der Eiweißkörper und des Auseinandertreibens der Zellenelemente können wir ſo recht an unſerer trockenen, gehörig gewäſſerten und erweichten Haut beobachten, wenn ſie jene „Stinkfarben" durchläuft. Ihr Aeußeres wird glatt wie ein Aal: aus der Haut heraustretende Eiweißkörper machen ſie ſchlüpfrig; der Narben zeigt deutlich die helleren Streifen der aus einander gepreßten inneren Hautgebilde: ein Beweis, daß die nach dem Haaren noch ſo lange gewäſſerte trockene Haut in ſich doch nicht erweicht war, jetzt aber den Wirkungen der Ammoniakſalze nachgiebt. Salzhäute dürfen in ſolche kräftig wirkende Stinkfarben nicht gebracht werden, da ſie darin unfehlbar verderben, nämlich ihre durch das Salz ſchon etwas gelöſten Eiweiß-Körper raſch verlieren würden. Narbenbrüchigkeit wäre die erſte Folge. Gegerbt würde der Narben, ſtatt jene das Auge des Gerbers ſo ſehr erfreuende, oft blendend weiße Schleimablagerung zu zeigen, fuchſigroth oder gar bläulich erſcheinen, da das erſte Moment zu dieſer Schleimbildung, nämlich die Eiweißkörper, namentlich den äußeren Schichten entnommen wurden. Geſchabt wird ihr Narben unter der Hand des Schuſters jene verhaßte dunkle Farbe annehmen; denn „Ammoniakſalze" zerſtörten hier zuerſt die Eiweißkörper und ließen dann die gelöſte Intercellular-Subſtanz allein ſich mit der Gerbſäure verbinden und als braune, ſpröde Maſſe ſich unter der Pflaſterſchicht der Epidermis einlagern.

„Ammoniakſalze" ſchaffen bei Sohlleder, welche im Sommer gearbeitet werden, jene kernloſen, kraterförmigen, kleinen Oeffnungen, die mit einem dunklen Rand umgeben, auf dem Narben ſichtbar ſind. „Sommerflecke" nennt man dieſe,

wo eben das Eiweiß bis tief in die Rete malpighii-Schicht hinein zerstört worden war.

Ist die Wirkung dieser in den Stinkfarben enthaltenen Ammoniaksalze eine andauernde, so springt der Narben und reißt in der gegerbten Haut, wenn dieselbe nach außen gebogen wird, nicht allein von der unterliegenden eigentlichen Lederhaut ab, sondern die letztere selbst wird in ihren inneren Gefügen derart vernichtet, daß die elastischen Stränge des indifferenten Maschennetzes sich kurz und brüchig leicht abdrehen lassen.

Die zu Sohlleder bestimmte Haut muß demnach sehr bald aus diesen Stinkfarben in andere Brühen übergeführt werden, welche einen sehr geringen Prozentsatz „Gerbsäure" enthalten. Diese hemmt die zerstörende Einwirkung der Ammoniaksalze.

An die Stelle der letzteren treten in den besseren Treibfarben mehr und mehr die während des Gerbeprozesses sich zuerst bildenden vegetabilischen Säuren; Milch- und Buttersäure wirken jetzt auf die Haut und heben ein weiteres Zersetzen der in derselben eingelagerten Eiweißkörper auf. Es ist das Bestreben des Eiweißgehaltes, wie das der leimgebenden Substanz, sich von der in diesen Farben befindlichen Buttersäure so viel wie möglich anzueignen: das Eiweiß will gerinnen, die leimgebende Substanz hingegen sich lösen; und die natürliche Folge davon ist, daß der Haut große Wassermengen zugeführt werden. Virchow hat uns belehrt, daß das Eiweiß der Haut nicht nur in den Zellen, sondern auch in der Intercellular-Substanz neben dem Leim vorkommt, und folglich müssen beide Theile sich durch den Einfluß der hier wirkenden vegetabilischen Säuren sehr stark mit Wasser füllen. Jede einzelne Hautzelle gleicht einer mit Wasser voll gefüllten Blase, deren Wandungen bis zum Uebermaße sich ausdehnen. Leere Zwischenräume finden sich in der Haut dann nicht vor; die Haut

hat dadurch die Fähigkeit erlangt, einen auf sie fallenden Lichtstrahl durchzulassen, sie ist durch ihren aufgequollenen Zustand durchscheinend geworden; eine Erscheinung, welche wir nicht nur bei einer mit vegetabilischen Säuren gut getriebenen Haut, sondern auch bei der mit Kalkhydrat geschwellten wahrnehmen. In beiden Fällen ermöglicht die fest an einander stehende Masse der mit Wasser geschwängerten Zellen-Elemente diese Erscheinung.

Von allen bei dem Gerbeprozesse sich bildenden Säuren ist Buttersäure diejenige, welche entschieden am kräftigsten auf die leimgebende Substanz der Haut einwirkt, dabei den Eiweißkörpern der Haut die Fähigkeit des Gerinnens nicht benimmt und lösend die erstere befähigt, eine chemische Verbindung mit dem Tannin-Gehalt vegetabilischer Körper eingehen zu können.

Von der Art und Weise, wie das Eiweiß in der Haut quellend gerinnt, hängt es aber ab, ob gutes oder schlechtes Sohlleder aus der Hand des Gerbers hervorgeht. Das mechanische Umlagern der Primitiv-Bündel der Hautmuskeln, das gegenseitig feste und straffe Anstehen der einzelnen Theile der Haut während des Schwellprozesses steht damit in unmittelbarem Zusammenhange.

Würde dem Gerber zum Treiben eine rohe Haut übergeben, deren Eiweißgehalt schwach vertreten ist, oder in welcher dasselbe auf irgend eine Weise gelitten hat, so muß in ihr die Wirkung der schwellenden Stoffe selbstverständlich eine höchst mangelhafte sein. Wir sehen solches in der Praxis vollauf bestätigt. Eine sogenannte „alte Haut", kenntlich an ihrer weiten, gedehnten Gestalt, ihrer losen, grobfaserigen Textur, ihrem lappigen Aeußern, läßt sich nicht treiben. Diese Erscheinung findet darin ihre Erklärung, daß das Fluidum des Eiweiß, das bildende Element einer jüngeren Lebens-Epoche, hier durch Zeit, schlechtes Futter, klima-

tische Verhältnisse u. s. w. verloren ging und sich zu jener indifferenten Faser umwandelte, die der Gerber in solcher Haut wohl reichlich vertreten vorfindet, die aber nicht schwellen kann.

In einer im Sommer gearbeiteten Haut leidet das Eiweiß durch einen erhöhten Temperaturgrad des sie erweichenden Wassers. Faulende oder ozonisirte Körper wirken ebenso nachtheilig auf dasselbe. Der, der rohen Haut in ihren einzelnen Theilen innewohnende Mechanismus ging zum Theil verloren; die Verschiebbarkeit ihrer Hautmuskeln, das Zusammenziehen der Primitiv-Bündel konnte nicht mehr vor sich gehen, und schlaff und weich erscheint sie selbst im aufgequollenen Zustande.

Will der Gerber hier Abhülfe schaffen, so muß derselbe die unter solchen Verhältnissen zu arbeitende Haut schnell erweichen, rasch abschwitzen und nach dem Haaren sofort in frisches Wasser bringen, welches mit einer Chlorzink-Lösung leicht geschwängert ist. Dies Antisepticum wirkt überaus kräftigend auf die geschwächten Eiweißkörper der Haut, übt keine nachtheiligen Folgen auf dieselben aus und läßt aus der so bearbeiteten Haut ein ebenso schön getriebenes, von Farbe helles, reichlich mit Schleim bedecktes wie haltbares Leder entstehen.

Wurde die Haut durch einen ähnlichen, aber dem ferneren Gerbeprozeß widerstrebenden Vorgang bereits einmal geschwellt, wurde das Eiweiß dabei aus der Haut entfernt, so lag die Möglichkeit des nochmaligen Schwellens wohl noch vor, aber das so geschaffene Fabrikat entbehrt der Tugenden guter Sohlleder. Soll die Praxis hier ein Beispiel nennen, so ist es die durch Kalkhydrate enthaarte Haut, die, nochmals mit Säuren getrieben, ein überaus filziges, schwammiges Leder giebt. Diesem zur Seite stehen die Fabrikate derjenigen Sohlleder-Gerbereien, die sich zum Schwellen der Haut

der Säuren bedienen, welche auf die Eiweißkörper derselben während des Schwellens eine zerstörende Wirkung äußern. So besitzt beispielsweise „Essigsäure" die Eigenschaft, den Zellenelementen der Haut Wasser zuzuführen, ihre leimgebende Substanz für den ferneren Gerbeprozeß vorzubereiten; aber sie zerstört dabei das Eiweiß der Haut, selbst die jüngeren Zellen entführt es derselben und verhindert sein späteres Gerinnen. So getriebenes Sohlleder wird, noch so so gut gegerbt, stets weich und schwammig sein.

Bedient man sich zum Schwellen der Haut des sogenannten „Schwellers", eines stark mit Wasser verdünnten, durch Diastase zur Säurebildung übergeführten Mehlkleisters, so kann die Wirkung eine noch zerstörendere sein.

Das Eiweiß, hier „durch Milch- und Essigsäure" übermäßig erweicht, muß durch die Einwirkung der aus den faulenden vegetabilischen Stoffen dieses Mehlkleisters hervorgegangenen Produkte vollends zerstört werden. Ein brüchiger, violetter, klebrig aussehender Narben ist die Folge und dient als Decke eines haltlosen Kerns.

Durch Wasser stark verdünnte „Mineralsäuren" besitzen umgekehrt die Eigenschaft, das Eiweiß aufzuquellen und gerinnen zu machen, geben jedoch demselben, gerinnend, einen harten, spröden Charakter, der an dem fertigen Leder dadurch leicht erkennbar ist, daß die Albuminate so getriebener Häute nicht zur Oberfläche der Haut geführt wurden, dort sich nur höchst mangelhaft ablagerten und den Narben der fertigen Leder hierdurch röthlich, oder blau und schleimlos erscheinen lassen. Diese Mineralsäuren üben oft auf die übrigen Hautgebilde einen nachtheiligen, sehr zerstörenden Einfluß aus, indem sie, wie uns bekannt, den Leim allerdings wohl auflösen, aber auch zu zersetzen im Stande sind. Von allen Mineralsäuren eignet sich die „Chlorwasserstoffsäure" am besten zum künstlichen Schwellen der Haut,

jedoch auch mit jener getriebene Häute werden, fertig gegerbt, bei ihrem Auftrocknen in ihrer künstlich gegebenen Dicke schwinden, und, wenn nicht eine überaus lange und satte Gerbung nachhilft, jedenfalls als fertiges Leder bei längerem Lagern dürr, rappelig und brüchig werden; deshalb ist auch von dem Gebrauch dieser Mineralsäure abzurathen.

In Verfolg des Schwellprozesses wird jetzt die angetriebene Haut Brühen übergeben, in denen größere Quantitäten „Buttersäure", gleichzeitig aber auch stärkere Mengen „Tannin" vertreten sind. Sie verweilt darin einige Zeit und färbt sich gleichmäßig ab. Ihr homogenes Innere gestaltet sich allmählich fester und gewinnt Textur. Die ersten Folgen stark einwirkender Gerbsäure werden daran sichtbar, ohne daß ein Zusammenschrumpfen der Hautmasse stattfindet. Es beginnen die derb und prall anstehenden Theile der inneren Hautgefüge sich in diesem Zustande zu befestigen. Die in Gerbung begriffene Epidermis legt sich überall fest und straff auf die darunter schwellenden Gebilde der Haut, umspannt dieselben und giebt ihr den Charakter des Vollen, Ueppigen.

Geschieht das Aufquellen und Gerinnen der Eiweißkörper und die Lösung der leimgebenden Substanz in diesen Brühen ohne genügenden Zusatz von Gerbsäure, so würde nicht nur das Eiweiß der Haut übermäßig aufquellen, sondern auch die leimgebende Substanz sich derart lösen, daß ein Zersprengen der einzelnen Hautgebilde eintritt. Der Gerber bezeichnet dies mit dem Namen des „Auslaufens," d. h. die gelöste, aufgequollene, leimgebende Substanz durchbricht nach außen die Haut, indem sie sich entweder vom Rete malpighii aus einen Weg durch die Pflasterschicht bahnt, oder, wenn der Narben bereits zu festgegerbt ist, sich nach der entgegengesetzten Seite Luft macht und als eine schmierige Masse gelatinirend zu Tage tritt.

Fand ein Durchbrechen oder „Auslaufen" nach einer oder der anderen Seite der Haut hin statt, so lassen diese Stellen in ihren äußersten Umrissen die indifferenten Fasern des großen Maschennetzes, also die allein widerstandsfähigen Theile der Haut, filzartig durcheinander gewirrt und in ihren Extremitäten auseinander gerissen wieder erkennen. Kam es nicht zum Durchbrechen, so giebt es die sogenannten „rotzbrandigen" Stellen. Es sind dies solche, wo die leimgebende Substanz der Haut als homogene Masse beulenartig in derselben eingelagert ist und in ihrer chemischen Verbindung mit der Gerbsäure die Natur des Leders verloren hat. Sie entspricht dann der chemischen Verbindung, die gewöhnlicher Leim mit Gerbsäure eingeht, und ist selbst in ihrem äußeren Verhalten derselben gleich.

Die dunkle Partie der rotzbrandigen Stelle ist die zur homogenen Masse umgeformte leimgebende Substanz. Sie ist nicht nur inmitten des stark aufgequollenen Hautstückes in der Haut eingelagert, sondern durchbricht oft dieselbe nach dem Narben wie nach der Fleischseite zu.

„Bindegewebe" wird ein Gewebe genannt, dessen Grundsubstanz beim Kochen Leim giebt. (Virchow in der zweiten Vorlesung über Cellularpathologie.)

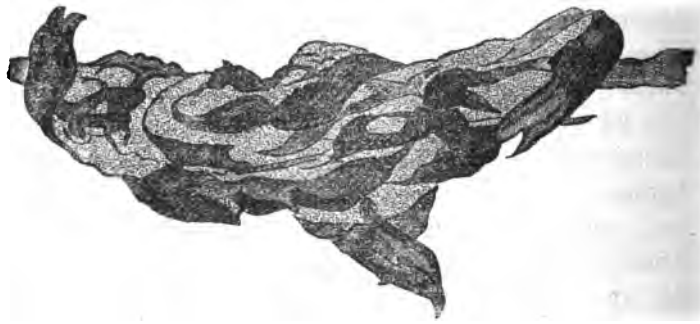
Knochenleim wird dadurch erhalten, daß man Bindegewebe kocht und in eine lösliche Substanz umwandelt; so §. 14 der Physiologie der Nahrungsmittel im 3. Kapitel, von Moleschott. Daselbst steht aber auch, daß die der Ameisensäuregruppe angehörige Essigsäure diesen Knochenleim auflöst. Es lag demnach die Wahrscheinlichkeit nahe, daß diese klebrige Masse der vorhin bezeichneten, so ausgelaufenen Hautstellen nichts Anderes sei als die durch Säuren, der Ameisensäuregruppe angehörig, aufgelöste Grundsubstanz der Bindegewebsmasse. Analysen von Leide bestätigten diese Voraussetzung, und es ergab sich, daß die aufgequollene

Hautmasse jener ausgelaufenen Stellen ein Gemisch war von „ungelösten indifferenten Fasern," von „Zellenwänden" und von gelöster leimgebender Substanz der thierischen Haut. Ihr Verhalten zu dem Tannin war das des gewöhnlichen Leims; Eiweiß war darin durchaus nicht nachzuweisen. Wurde diese der Haut entnommene Masse mit Wasser in Berührung gebracht, wurden derselben einige Tropfen Buttersäure zugesetzt, so quoll sie gelatinirend fortdauernd von Neuem auf.

Es war klar geworden, daß auf ähnliche Weise das Bindegewebe zu extrahiren sei. Demzufolge wurde ein Hautstückchen genommen und in eine Flasche mit Wasser gebracht. Bei einer Temperatur von 25 Grad einige Tage aufbewahrt, fingen dieselben an sich zu zersetzen. Es entwickelte sich ein Geruch, welcher deutlich bekundete, daß das Fluidum des Eiweiß der Zerstörung entgegenging. Kleine Portionen von Ameisensäure beförderten den Prozeß. Größere Mengen zugesetzter Buttersäure und entsprechende Wasser-Quantitäten machten diese Hautstückchen so aufquellen, daß nach längerer Zeit es nur eines Wasseraufgusses bedurfte, um die gelöste leimgebende Substanz der Bindegewebsmasse zu entziehen. Das so ausgelaugte Bindegewebe zerfiel in Trümmer und lagerte sich mit dem übrig gebliebenen, indifferenten, elastischen Gewebe der eigentlichen Lederhaut am Boden des Gefäßes ab. Eine leicht gelatinirende Flüssigkeit setzt sich wasserhell darüber ab; sie ist der durch Buttersäure aufgelöste Leimgehalt der leimgebenden Substanz. Nimmt man ein Reagens-Gläschen, füllt solches mit destillirtem Wasser und läßt einige Tropfen jener durch Fließpapier filtrirten gelösten leimgebenden Substanz hineinfallen, so vermischen sich dieselben der Art, daß das bloße Auge durchaus nichts Fremdartiges darin entdeckt. Selbst das Mikroskop weist keine Körper von bestimmten Formen nach, am allerwenigsten er-

kennbare Bruchtheile thierischer Hautgebilde. Werden aber nun einige Tropfen einer wässerigen tanninhaltigen Lösung eingeträufelt, so entstehen häutige und sehr solide balgartige Körper der verschiedensten Formen, wie Figur 6 sie widergiebt.

Fig. 6.



Wir sehen deutlich in dieser Zeichnung die über einander gelagerten häutigen Niederschläge und Bälge in solidester Form.

Professor Dr. Virchow hatte die Gefälligkeit, ein Fläschchen dieser Flüssigkeit zu untersuchen und über die Natur der so erzeugten Niederschläge wie folgt Auskunft zu geben: „Was hier durch Tannin-Zusatz erzeugt, ist nur ein im Anfange häutiger, später mehr solider balgartiger Niederschlag, der durch das Festwerden der leimartigen Bestandtheile dieser Flüssigkeit entsteht."

Professor Dr. Eichhorn sprach sich, über diesen Gegenstand befragt, dahin aus, daß dieser Niederschlag, welcher in der wässerigen Lösung einer mit Buttersäure behandelten Haut durch Gerbsäure entstanden ist, als eine chemische Verbindung der letzteren mit dem gelösten leimartigen Stoffe der thierischen Haut anzusehen sei,

ebenso wie man von einer chemischen Verbindung des Leims mit Gerbsäure, oder des Eiweißes mit Gerbsäure redet.

Es ist von der allergrößten Wichtigkeit zu wissen, daß zur Darstellung jener vorhin besprochenen Flüssigkeit ein Verfahren angewendet wurde, das in seinen Vorgängen die Grundzüge des Schwellprozesses guter rheinländischer Sohlleder enthält. Dieselben vegetabilischen Säuren, welche hierbei thätig sind, wirkten auf die aufzulösenden Hauttheilchen ein, nur länger und heftiger und bei einer Temperatur von + 20 bis 25 Grad R.

Um nachzuweisen, daß die mit Buttersäure behandelte leimgebende Substanz mit der Gerbsäure junger Eichenrinde oder anderer tanninhaltiger Vegetabilien eine unlösliche chemische Verbindung einzugehen im Stande ist, wurde das Innere einer ausgelaufenen Hautstelle genommen, in ein gläsernes Gefäß gethan und etwas mit Wasser verdünnte Buttersäure hinzugesetzt, wodurch die Masse noch mehr aufquoll und durchscheinend wurde. Ihre Consistenz war der Art steif, daß einzelne Luftbläschen, die beim Füllen mit eingedrungen waren, sich nicht von der Stelle bewegen konnten. Es wurde nun auf diese so präparirte Hautmasse ein starker Tanninextrakt gegossen und so oft erneuert, bis nach Verlauf von 5—6 Monaten die Verbinduug der Gerbsäure mit der leimgebenden Substanz der in der Flasche eingeschlossenen Hautmasse vollständig vor sich gegangen war. Professor Dr. Eichhorn unterwarf diese so präparirte ungegerbte Hautmasse einer genauen Untersuchung und berichtete darüber wie folgt:

„Die gelöste thierische Haut ergab, mit vielem Wasser verdünnt, eine schleimige Flüssigkeit, in welcher wenige ungelöste Fasern schwammen. Die filtrirte Flüssigkeit, auf ein geringes Volumen eingedampft, gelatinirte nicht wie der in Wasser gelöste Leim, trocknete jedoch zu einer firnißartigen,

klebrigen Masse ein. Der Vorgang, der bei der Behandlung der rohen Haut stattgefunden haben mußte, um dieses Präparat zu schaffen, war augenscheinlich der, daß das Bindegewebe unter starkem Aufquellen sich gelöst hatte und nur die elastischen Fasern übrig geblieben waren. Versuche, die früher gelöst gewesene, in dem Glasgefäße aber durch Zusatz von reinem Tannin jetzt gegerbte, d. h. chemisch umgewandelte Hautmasse entsprechend zu behandeln, um eine Rückbildung, resp. ein Umwandeln in Leim zu ermöglichen, mißlangen.

Daß durch ähnliche Umstände in der zu gerbenden Haut sich Stellen ausbilden können, die genau Dasselbe sind, wie das eben besprochene Präparat in der Flasche, beweist die Praxis durch die „rotzbrandigen" Stellen."

Knapp sagt in seiner Broschüre über Natur und Wesen der Gerberei:

„Eine in Galläpfelgerbsäure gegerbte Haut verliert durch das Auswaschen auch mit der größten Menge Wasser, und wenn es noch so lange fortgesetzt wird, ihre Gerbsäure bis auf etwa in den Poren zurückgebliebene unverbundene Theile nicht wieder.

Jetzt in der Kälte, digerirt mit einer sehr verdünnten Lösung von kohlensaurem Natron, nimmt die Anfangs wasserklare Lösung eine bräunlich-gelbe Farbe an, die rasch, in Berührung mit der Luft, dunkelt; sie fällt alsdann Eisenoxydsalze, Brechweinstein und Leim. Der rückständige Theil des Leders erscheint durchsichtig geschwellt; er trocknet nach dem Auswaschen zu einer durchscheinenden, hornartigen Masse ein, die sich in siedendem Wasser allmählich, aber vollständig zu Leim auflöst."

Dasselbe ist nicht der Fall, wenn man das zu gerbende Hautstück, ehe es in diese Galläpfelgerbsäure oder in eine andere tanninhaltige Flüssigkeit gelegt wird, vorher mit durch Wasser verdünnter Buttersäure behandelt.

as Verhalten der mit Gerbsäure geschaffenen Eiweißrbindung zu Eisenoxydsalz ist ganz dasselbe, wie das Verlten der mit Gerbsäure geschaffenen Verbindung der in getabilischer Säure gelösten leimgebenden Substanz. Diese örper, chemisch vereint, waren im Wasser nicht löslich, agirten aber, noch so oft ausgewaschen, stets auf Eisenxydsalze. Diese einfache Thatsache stößt die vielfach ausgesprochene Behauptung um, daß der Gerbeprozeß nichts weiter sei, als ein mechanisches Aufheften der Gerbsäure auf die thierischen Hautgewebe. Der Beweis dafür, welchen man in der Reaction der Eisenoxydsalze auf fertig gegerbtem Leder zu finden wähnte, zerfällt hierdurch in sich selbst. Das in der Haut befindliche Eiweiß enthält ebenso wenig, wie das Filtrat der durch vegetabilische Säuren gelösten leimgebenden Substanz, Hautfasern. Beide Körper sind in ihren Formen völlig amorph. Es kann also hier von einem Anhaften der Gerbsäure auf Gebilde von Fasern keine Rede sein. Hingegen wurden beide, das Albumin wie die gelöste leimgebende Substanz, durch den Einfluß der Gerbsäure hier einer Verbindung zugeführt, die nach allem bis jetzt darüber Gesagten gewiß eine rein chemische zu nennen ist.

Jedes Zuviel des Gehaltes an Gerbsäure in den Sohlleberfarben ist ebenfalls zu vermeiden, weil die Gerbsäure das Bestreben hat, der Haut Wasser zu entziehen und dadurch der Schwellung hindernd entgegen tritt. Wenn schlecht getriebene Sohlleder „krausen Narben" gezogen haben, das Aeußere der Epidermis statt prall und glatt zu sein also „kraus" und „runzlig" ist, so ist dies ein charakteristisches Zeichen, daß die in den Treibfarben zur Anwendung gekommene Gerbsäure in zu großer Menge darin enthalten war. Die einzelnen Gefüge der Haut hatten noch nicht jene Widerstandsfähigkeit angenommen, die erforderlich ist, um

den Einflüssen stärkerer Dosen von Gerbsäure Stand zu bieten. „Verfällt" eine Haut während des Schwellprozesses, d. h. geht dieselbe aus dem Zustande des Vollen und Prallen zurück und erschlafft, so ist dies sicher ein Zeichen, daß ihre scharf zusammengezogenen Primitivbündel zu erweichen beginnen. Fehlerhaft componirte Brühe, in welche die Haut legt wurde, trägt hier die Schuld, und lassen sich einmal im Schwellprozeß zurückgegangene Häute schwer wieder aufbessern. Der Mechanismus ihrer Primitivbündel war verloren gegangen oder wurde durch von außen einwirkende Kräfte gehemmt.

Aus dem Vorstehenden ergiebt sich, daß die Einwirkungen der anderen, für die zu Sohlleder bestimmte Haut zuträglichen vegetabilischen Säuren gleichen Schritt halten müssen mit den Einwirkungen der Gerbsäure, und daß diese erst dann entschieden kräftiger wirkend auftreten darf, wenn die Haut hierfür genügend vorbereitet, d. h. „vollständig ausgetrieben" ist.

Dies ist der Weg, der genommen werden muß und den der Sohlleder-Gerber bei der Fabrikation guter Sohlleder auch einhält.

Bei einer gut ausgetriebenen Haut liegt der vollständig durchgerbte Narben prall, glatt und fest auf der unterliegenden Hautschicht. Das Innere der Haut läßt in der gequollenen Bindegewebsmasse das grobe Maschennetz indifferenter Gewebe deutlich erkennen; die Haut selbst ist in allen ihren Theilen straff angespannt, ähnlich einem mit Wasser gefüllten Wurstdarm.

Wir lernten früher diejenigen Partien kennen, in denen die Menge der Hautmuskeln und Bindegewebsmassen am reichlichsten in der Haut lagern. Diese Partien des Beutels sind es, an denen der Gerber sehr leicht wahrnimmt, ob seine ausgetriebene Sohlhaut die eben angeführten Eigenschaften

besitzt oder nicht. Diese bei jeder reingemachten Blöße weich, lappig und schlaff daliegenden Hautpartien erscheinen hier straff und voll. Der Grund ist folgender: die einzelnen Zellen der Hautgebilde, die Bindegewebsmassen, sind bis zum Zerspringen mit Wasser gefüllt. Die hier so reichlich eingelagerten Muskelbündel, welche nach Virchow die würdevolle Runzelung des Hodensackes, nach Gurlt durch das aufrichtende Gewebe ein Steifwerden ihrer zunächst liegenden Partien hervorrufen, hatten selbst in diesem Zustande ihre Beweglichkeit nicht verloren; sie hatten sich derart zusammengeschoben, daß die Körner der Primitivbündel sich wohl näherten, ihre Zwischensubstanz kürzer, aber auch zugleich breiter wurde, und waren dabei in ihren Eiweißkörpern übermäßig aufgequollen.

In der vollständig ausgetriebenen Sohlhaut sind die Eiweißkörper in der ganzen Haut, die leimgebende Substanz ist jedoch nur in den äußeren Hautpartien für den ferneren Gerbeprozeß vollständig vorbereitet. In den inneren Hautgefügen ist dies nur annähernd geschehen.

Soll nun durch den voranschreitenden Gerbeprozeß sich die nothwendige chemische Verbindung durch die ganze Stärke der Haut überall gleichmäßig vollziehen, so ist es nöthig, daß dies langsam geschieht, damit die durch den Gerbeprozeß wachgerufenen vegetabilischen Säuren, Produkte gährender Proteïnkörper tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien, ihren Einfluß ebenfalls auf die zu gerbenden, tiefer liegenden Hautgebilde zur Geltung bringen können. Gleichzeitig muß aber Tannin in reichlicher Menge vorhanden sein, um den durch ersteren sich vorbereitenden Gerbeprozeß sofort zu vollenden. Nur durch diese unausgesetzt hinter einander folgenden, stetig wirkenden Vorgänge des richtig geleiteten Gerbeprozesses lohgar zu machender Sohlleder ist es möglich, ein vollendet gutes Fabrikat herzustellen. Jedes einseitige Einwirken von

reiner Gerbsäure, selbst auf die durch den Prozeß des Schwellens und Treibens wohl vorbereitete Haut, muß dieselbe zusammenfallen lassen; jedes Bilden und Eindringen der die leimgebende Substanz vorbereitenden, während des Gerbeprozesses sich erneuernden vegetabilischen Säuren verhindern und so eine chemische Verbindung der Gerbsäure mit der leimgebenden Substanz in den tieferen Hautschichten unmöglich machen.

Dem entsprechend geht der Gerber mit dem „Garmachen" seiner Sohlleder langsam voran. Er giebt der ausgetriebenen Haut tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien; er läßt während des Verlaufes des eigentlichen Gerbeprozesses diese so von der Natur zusammengesetzten Stoffe durch Beigabe von Wasser sich in ihrer mannigfaltigen Wirkung auf die Hautgebilde entwickeln; er erneuert diese gerbstoffhaltigen Vegetabilien, nachdem er die in ihrem Effect ausgenutzten von der zu gerbenden Haut sorgfältig entfernt hat, und wiederholt dies in ganz bestimmten Zeitperioden zu öftern Malen, bis diejenigen Hautgebilde, welche überhaupt durch den Prozeß des Gerbens zu einer chemischen Verbindung fähig sind, sich vollständig in die zu Sohlleder bestimmte Haut umgewandelt haben.

Nur die „reingemachte Blöße" unterliegt dem Willen des Gerbers; was an derselben während der Zeit ihres „Abfärbens" verfehlt, was „die nächstfolgende Periode des voranschreitenden Gerbeprozesses" an der Haut verschuldet, kann keine Kunst des Gerbers nachhelfend wieder gutmachen.

Gilt es im Anfang des Gerbeprozesses die getriebene Sohlhaut unter Beigabe erneuerter vegetabilischer Gerbstoffe der Vorgänge eines sich fortentwickelnden Schwellprozesses theilhaftig werden zu lassen, so ist es Aufgabe der Folgezeit, die bis in ihre innersten Hautgefüge wohl vorbereitete Haut vollends auszugerben. Man erreicht dies

durch fortgesetzte Gaben immer stärker werdender Dosen Tannins. Jedoch auch hier ist Vorsicht nöthig. Der Gerber hat darauf zu achten, daß die äußeren Hautschichten sich dabei nicht plötzlich schließen und einen schwer zu durchbrechenden Wall bilden, welchem das durchaus nöthige, gleichmäßig voranschreitende Eindringen der Gerbsäure bis in die innersten Hautschichten hemmend, selbst hindernd entgegentritt. Die der Haut zuletzt zu gebenden tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien sollen derselben dann der Haut die „satte Gare" geben, gleichzeitig aber auch für „ferner zu treibende und zu schwellende Häute" in sich die entsprechenden „Gährungsstufen" entwickeln lassen, welche in der guten „Sauren-Lohe" einer gutbestellten Sohlleder-Gerberei sich vorfinden.

Die so bearbeitete Haut kann, einmal fertig gegerbt, durch kein Verfahren in rohe Haut zurückgeführt werden. Es gelingt nicht, aus wohlgegerbtem Sohlleder Leim darzustellen, selbst unter Anwendung der Methode nach Stenhouse. Bei entsprechender Behandlung sind kaum noch Spuren von Leim in gutem Sohlleder aufzufinden. Sowohl die Eiweißkörper, als die leimgebende Substanz haben durch den mit ihnen vorgenommenen Gerbeprozeß sich dergestalt chemisch verändert, daß sie im Wasser unlöslich geworden sind. Das elastische Fasergewebe der eigentlichen Lederhaut hingegen blieb allein chemisch unverändert. Dasselbe wurde, wie schon früher gesagt, während des Verlaufes des Gerbeprozesses nur mechanisch mit Gerbstoffen überzogen und läßt sich in der gegerbten Haut leicht wiedererkennen.

Vollständig durchgerbtes Sohlleder hat in seinem Innern eine vollkommen gleichmäßige Färbung des Schnittes, wogegen weniger durchgerbtes Sohlleder inmitten der eigentlichen Lederhaut einen mehr oder weniger helleren Streifen zeigt. Drang bis zu dieser Stelle die Gerbsäure nicht vor, wurden die dort lagernden Hautgebilde nur von den übrigen,

während des eigentlichen Gerbeprozesses sich bildenden, uns bekannten vegetabilischen Säuren berührt, so liegt hier die zum Gerben wohl vorbereitete, aber ungegerbte Masse der leimgebenden Substanz hornartig zwischen den beiden durchgerbten Rändern. Solche Stellen werden in der Praxis mit dem Namen „spissig" bezeichnet. Ihr Verhalten im kochenden Wasser ist folgendes: Wird ein dünn geschnittener Lederstreifen, dessen Gerbung nicht vollendet ist, mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so bläht sich das Leder bedeutend auf, wird durchsichtig und zähe wie eine Speckhaut; nur die Stellen, welche gegerbt sind, erscheinen undurchsichtig und kaffeebraun. Zwischen den Fingern gerieben ist ein solches Leder weich und klebrig.

Wird hingegen ein völlig durchgerbtes Stück Sohlleder mit Wasser bis zum Kochen erhitzt, so schrumpft es stark zusammen, wird undurchsichtig, kaffeebraun von Farbe und zwischen den Fingern nach dem Erkalten bröcklig.

Der vom gegerbten Leder erhaltene Absud ist durchsichtig, rothbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen bis zur Syrupsdicke beim Erkalten kein Gelatiniren.

Der vom ungegerbten Sohlleder erhaltene Absud ist gewöhnlich schon während des Erkaltens trübe, gelb bis gelbbraun gefärbt und zeigt nach dem Verdampfen bis zur Syrupsdicke beim Erkalten starkes Gelatiniren. (Siehe Pharmaz. Zeitschr. für Rußland Jahrg. IV. S. 396.)

Mit der fertig gegerbten Sohlhaut ist nichts weiter vorzunehmen, als schließlich ihr Gefüge durch entsprechende Appretur „mechanisch zu verdichten," eine Arbeit, die bekanntlich jeder Schuster mit jedem Stückchen Sohlleder in seiner Werkstatt vornimmt, und zu welcher er sich eines einfachen Hammers bedient. Gutes Sohlleder soll sich wenig zusammenhämmern lassen und sich hierbei nur in geringem Maße ausdehnen. Es soll sich verdichten und gleichzeitig größeren Stand, erhöhte Widerstandsfähigkeit erlangen, um-

gekehrt aber auch seine starre Festigkeit verlieren und an Elasticität zunehmen. Sohlleder, welches in der Arbeit gelitten hatte und in sich schwammig ist, wird durch das Klopfen noch loser. Seine haltlos neben einander haftenden Gefüge können durch den Hammer des Schusters nicht verdichtet werden. Die elastischen Fasern des groben Maschennetzes der eigentlichen Lederhaut drücken sich seitwärts aus dem zu hämmernden Leder heraus und geben den sogenannten „Bart," der, abgeschnitten, beim Tragen solcher Sohlen stets von Neuem zum Vorschein kommt.

Hier sei bemerkt, daß, um fertig gegerbtes Sohlleder zweckmäßig zu verdichten, die Mechanik der Gerberei zur Hand gegangen ist, und Maschinen erdacht wurden, welche durch Druck, sei es als Walze, sei es als Stempel, die Arbeit des Hämmerns vornehmen und in einer Weise ausführen, die nichts zu wünschen übrig läßt.

Lohgares Oberleder.

Die Vorgänge des eigentlichen Gerbeprozesses „lohgaren Oberleders" basiren in ihren Entwickelungsstufen, wie in ihren Wirkungen auf denselben Fundamenten, wie wir sie bei dem lohgaren Sohlleder kennen gelernt haben. Tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien sind es, deren sich der Gerber hier wie dort zur Herstellung dieser Fabrikate bedient. In der Hand des Gerbers liegt es, die in diesen Vegetabilien enthaltene Gerbsäure entweder allein, oder in Gemeinschaft mit den uns bekannten, durch Gährung während des eigentlichen Gerbeprozesses wachzurufenden, anderen vegetabilischen Säuren auf die zu gerbenden Hautgebilde einwirken zu lassen. Je nachdem nun diese Stoffe sich ent-

wickeln, je nach dem Modus ihrer Reihenfolge, je nach der verschiedenen Zeitdauer ihrer Wirkung muß die letztere und das dadurch geschaffene Resultat ein anderes sein und sich an dem fertigen Leder erkennen lassen. Kennzeichnet die starre Festigkeit die Natur der Sohlleder, so liegt in dem Wesen der lohgaren Oberleder vor allen Dingen ein biegsames, schmiegsames Nachgeben ihrer einzelnen Gefüge. Selbst die dem Sohlleder zunächst stehenden Oberlederſorten, nämlich die Brandsohlleder, dürfen nicht das Unnachgiebige, das Starre der Sohlleder besitzen. Dem Riemen- und Sattlerleder liegt Dasselbe noch mehr fern; an dem Roßleder, Fahlleder, Kalbleder, dem Ziegen- und Schafleder, dem Saffian und Corduan würde dies ein großer Fehler sein und diese Sorte der Oberleder geradezu unbrauchbar machen. Oberleder soll in allen Theilen weich und geschmeidig sein; bei vielen derselben müssen die elastischen Hautgewebe wirklich nachgebend sich dehnen und sich wieder zusammen ziehen können.

Der Narben darf nicht prall, noch grob, noch hart erscheinen, muß im platten Zustande auf der Rete Malpighii-Schicht glatt anliegen und, wenn gekrauſt, in gleichen, regelmäßigen Formen perlenartig erhaben darauf aufsitzen.

Es darf der Narben sich nie in unregelmäßigen Striemen oder brüchig, oder gar lose und blasig zeigen. Aehnliches gilt von der Fleischseite guter Oberleder. Die scharf abgeschnittenen Stränge des groben Maschennetzes der eigentlichen Lederhaut dürfen nicht bürstenartig aus derselben zu Tage treten. Nach allen Richtungen hin zwischen den Fingern gestrichen, muß bei vielen Oberleder-Arten die gefaltete Fleischseite sich stets glatt erweisen. Jedes Rauhe, Lappige oder gar Lose gilt ebenfalls als Fehler.

Um ein „lohgares Oberleder" je nach der verlangten Eigenschaft zu liefern, muß der Gerber die mit der rohen

Haut bis zur „reingemachten Blöße" vorzunehmenden Arbeiten regeln. Je nach Bedürfniß greift er hierbei die Eiweißkörper der Haut mehr oder weniger an und lockert und löst so oder auf mechanischem Wege das innere Gefüge der zu Oberleder bestimmten Haut.

Alsdann wird die reingemachte Blöße Flüssigkeiten übergeben, in denen die Produkte voranschreitender Gährung proteïnhaltiger Vegetabilien sich von Anfang an nicht vorfinden. Die Eiweißkörper, durch das Enthaaren vermittelst Aetzkalk angegriffen, durch das Reinmachen der Haut sehr mitgenommen, dürfen ferner nicht mehr durch einen Schwellprozeß gelöst oder wohl gar der Haut entführt werden. Es gilt vor allen Dingen, nicht etwa die Haut von Neuem zu schwellen durch das nochmalige Erweichen und Aufquellen ihrer Albuminate, sondern die letzteren in der Haut zu befestigen, darin zu erhalten; erst dann, wenn dies geschehen, darf der Gerber daran denken, während des ferneren Verlaufes des Gerbeprozesses die Produkte gährender Proteïnkörper auftreten und diese auch auf die leimgebende Substanz der fertig zu gerbenden Haut einwirken zu lassen.

Eine alleinige Ausnahme von dieser Regel finden wir bei der Herstellung derjenigen „Brandsohlleder," welche, „grün abgekälkt," wo möglich ihre Haare allein durch den Einfluß des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums verloren, oder mit einer Lösung des crystallisirten Schwefelnatriums zum gleichen Zweck behandelt wurden, so den Einflüssen des Aetzkalkes wenig unterlagen. Es sind dies die „Bastarde der Lohgerberei"; an ihnen sucht der Gerber seine Kunst zu erproben, um durch den, je nach seinem Willen zu leitenden vorbereitenden Gerbeprozeß dem fertigen Fabrikat annähernd mehr oder weniger die Eigenschaften guter Sohlleder zu geben, sie starr und fest zu machen, oder ihnen die Tugenden guter, in Aetzkalk enthaarter Brandsohlleder zu verleihen,

mit anderen Worten: die reingemachte Blöße entweder durch einen ähnlich wie bei den Sohlledern zu leitenden Schwellprozeß zu treiben, oder dieselbe, wie es bei den Oberlederarten geschieht, nicht den Einflüssen gährender Vegetabilien von vorn herein auszusetzen, sie damit nicht zu schwellen, sondern nur vor dem vollständigen Fertiggerben mit tanninhaltigen Vegetabilien „gut abzufärben."

Je nachdem nun die Haut durch den Enthaarungsprozeß mehr oder weniger in ihren Albuminaten gelitten hatte, wird es gelingen, bei Herstellung dieser Bastarde den dem eigentlichen Gerben vorhergehenden Schwellprozeß so zu legen, daß die Haut in ihren Eiweißkörpern aufquillt, hierbei aber gleichzeitig voll und fest wird. Waren ihre Eiweißkörper in Folge des Kälkens bereits einmal aufgequollen, befanden dieselben sich hierdurch in einem gelösten Zustande, so wird jede Einwirkung vegetabilischer Säure auf die Haut das so geschaffene fertige Fabrikat in seiner Textur „lose und rauh" erscheinen lassen: ein Fehler, der, selbst bei diesen „Brandsohlledern" vorkommend, getadelt wird. Allerdings läßt sich, selbst in der gekälkten Haut, die leimgebende Substanz während eines vorbereitenden Gerbeprozesses der Art behandeln, daß sie für den eigentlichen Gerbeprozeß empfänglich gemacht wird; jedoch das fertige Fabrikat erscheint störrig und klapprig, es liegen die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut grob und haltlos zwischen den übrigen Hautgebilden: die natürliche Folge eines unrichtig geleiteten, widernatürlichen Schwellprozesses.

Nicht gährende, nicht faulende Proteïnkörper sollen auf die Albuminate der zu lohgarem Oberleder bestimmten rohen Haut zuerst einwirken; der Tanningehalt vegetabilischer Gerbstoffe ist es, der in den Flüssigkeiten, in welchen die reingemachte Blöße sich zuerst bewegt, vorherrschend, ja sehr oft allein auftreten darf.

Betrachten wir die Wirkungen, die hiedurch auf die einzelnen Gefüge der zu Oberleder bestimmten rohen Haut ausgeübt werden, so finden wir, daß eine Verbindung des Tannins mit dem Eiweißgehalt der äußeren Hautschichten gleich beim Beginne des Gerbeprozesses eintritt und rasch vor sich geht. Die so gegerbte Epidermis legt sich fest an ihre weiche, von schwach sich säuerndem Wasser aufquellende Unterlage. Die in ihren Elementen jüngste der Hautschichten, das eiweißhaltige Rete malpighii, wird am heftigsten angegriffen. War dasselbe durch die letzte, mit der rein zu machenden Blöße vorgenommene Operation sehr mit Wasser geschwängert, so wird jetzt das Wasser ein Bestreben zeigen, aus der Haut heraus zu der sie umgebenden tanninhaltigen Flüssigkeit zu treten; es legt sich dem entsprechend der sich zusammenziehende Narben „kraus" auf seine feste Unterlage. Je stärker diese Brühen, in denen die abzufärbenden Häute sich bewegen, mit Tannin geschwängert sind, desto heftiger tritt der eben beschriebene Vorgang des „Krauswerdens" bei ihnen ein, ja er steigert sich bis zu der Bildung des „falschen Narbens", jener scharf und unregelmäßig ausgeprägten Runzeln, welche eine Folge allzu heftigen Einwirkens zu stark genommener Dosen Tannins auf die Epidermis der abzufärbenden reingemachten Blöße sind und die jeder Gerber mit Recht haßt.

Wir sehen deshalb überall da, wo der Gerber „gutes lohgares Oberleder" bereiten will, daß derselbe Säuren, Produkte gährender Proteïnkörper, im Anfange zu vermeiden sucht, aber umgekehrt sich auch scheut, große Dosen tanninhaltiger Vegetabilien der Haut auf einmal zu geben.

Die so zu behandelnde Haut soll durch den beginnenden Gerbeprozeß „nicht verfallen"; sie soll während desselben „abfärben" und „aufgehen", soll „griffig werden", d. h. in dem Verhältniß, wie die inneren Hautgefüge sich mit dem

Tanningehalt vegetabilischer Gerbstoffe schwängern; in demselben Maße, wie die Eiweißkörper der Haut durch das chemische Einwirken der ersteren sich umwandeln, soll sich der Narben färben und fest in sich geschlossen auf die immer mehr erhärtenden Hautgebilde sich auflegen. Dem entsprechend darf und soll der Austausch der Flüssigkeiten während des Abfärbe- resp. Gerbeprozesses vor sich gehen. Jedes Zuwenig, jedes Zuviel auf der einen oder der anderen Seite schafft Unregelmäßigkeiten, die an dem fertigen Fabrikat leicht wiederzuerkennen sind.

Es tritt somit bei diesen lohgar zu machenden Oberlederſorten der eigentliche Gerbeprozeß von Anfang an auf. Soll eine Trennung des „vorbereitenden" Gerbeprozesses von dem „eigentlichen" Gerbeprozeß, wie wir ihn bei Herstellung des Sohlleders kennen gelernt, in praktischer Beziehung durchgeführt werden, so gilt hier der Grundsatz: „gut gefärbt ist halb gegerbt."

Es findet in Folgendem seine Erklärung:

Noch so geringe Dosen tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien, der rohen, damit zu behandelnden Haut gegeben, haben neben der Einwirkung ihres Tanningehaltes auch die Zersetzung ihrer Proteïnkörper zur Folge. Es bilden sich nach einander verschiedene Säuren nach den gegebenen Bedingungen aus, und diese würden ebenso heftig auf die Eiweißkörper und auf die leimgebende Substanz einer gekälkten Haut einwirken, wie wir es bei dem Schwell- und Gerbeprozeß guter Sohlleder kennen gelernt haben, jedoch mit ganz anderem Erfolge, würde nicht zur richtigen Zeit hier Halt geboten. Je nachdem der Gerber nun die zu lohgarem Oberleder bestimmte rohe Haut den Einwirkungen dieser Gährungsstufen aussetzt, je nachdem werden sich bildende Säuren zuerst auf die Albuminate, dann auf die leimgebende Substanz der Haut ihre Wirkung äußern. Diese

Säuren würden die ersteren erweichend quellen und ferner die leimgebende Substanz lösen; die nothwendige Folge hiervon wäre, daß die so behandelte Haut schwellt, ihr Narben prall und fest, selbst brüchig wird, sie selbst aber nach dem Gerben einen Grad von Starrheit besitzt, welcher das fertige Fabrikat nichts weniger wie geschmeidig, wohl aber fischbeinartig fest, selbst spröde macht.

Die Praxis ist sich dessen wohl bewußt, und hiernach modelt sie ihr Verfahren. Wo ein gewisser Grad von „Prallsein des Narbens", von „Steifheit der inneren Hautgefüge" verlangt wird, läßt sie die Säuerungsstufen proteïnhaltiger Gerbstoffe sich ausbilden, die Produkte derselben während des „Abfärbens" lohgarer Oberleder auf die Albuminate und auf die leimgebende Substanz kräftiger einwirken; wogegen da, wo große „Nachgiebigkeit des Narbens", „Dehnbarkeit" und „Elasticität der inneren Hautgebilde", „Weichheit des fertigen Leders" als gute Eigenschaften gelten, man bemüht ist, die Ursache dieser Säurebildung rechtzeitig zu entfernen. Der Tanningehalt soll hier die Haut äußerlich gleichmäßig abfärben, sie innerlich allmählich durchgerben, ohne Ausnutzung der Proteïnkörper der hierzu verwendeten Gerbstoffe.

Es werden dem entsprechend diese der rohen Haut gegebenen geringen Dosen tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien im weiteren Verlaufe des Gerbeprozesses, bevor sie den der Haut schadenden Säuerungsgrad erreichen, entfernt und durch neue Gaben ersetzt. Mit diesen neuen, größeren Gaben wächst auch der Tanningehalt der die Haut umspülenden Flüssigkeit; jedoch die der letzteren trotzdem verbleibenden gährenden Körper entwickeln mit den neu hinzutretenden Proteïnsubstanzen allmählich ihre Produkte. Je langsamer der Gerber hier verfährt, desto mehr wird er die Säuerungsstufen gährender Proteïnkörper sich ausbilden sehen; je rascher er

hingegen die neu zu gebenden Dosen erneuert, desto mehr wird er mit der Entfernung der in Gährung begriffenen die Ursache weiter schreitender Säuerung beseitigen, gleichzeitig aber durch den verstärkten Tanningehalt der Wirkung der letzteren Einhalt thun.

Es hat somit der Gerber das Mittel in Händen, durch geeignete Modulation dieser Gaben vegetabilischer Gerbstoffe, durch das richtige Maßhalten in der Quantität, wie in der Qualität, so wie in der Zeit ihrer Erneuerung die rohe, zu gerbende Haut sich genau nach seinem Willen zu Leder umbilden zu lassen; er kann während des Abfärbens den Gerbeprozeß so leiten, daß je nach Bedürfniß, je nach den dem fertigen Fabrikate zu gebenden Eigenschaften hierbei die Albuminate sich unter beschränkter Einwirkung gährender Proteïnkörper mit dem Tanningehalt chemisch verbinden, oder aber die ersteren während des Gerbeprozesses den Einwirkungen der letzteren ausgesetzt, so quellend gerinnen. Ebenso steht es dem Gerber frei, die Säuerungsstufen gährender Proteïnkörper sich kräftiger ausbilden und dauernd auf die Haut einwirken zu lassen, bis die leimgebende Substanz, mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen, sich hierdurch löste und so dem Tannin die Möglichkeit gleichen Einwirkens auf die leimgebende Substanz wie auf die Eiweißkörper der Haut gab.

Man wird nach dem so eben Gesagten es sich leicht erklären, warum „lohgares Oberleder" trotz vollkommener Gerbung, wenn es auch nicht in rohe Haut zurückgeführt werden kann, so doch bei geeigneter Behandlung nach dem Verfahren von Stenhouse in manchen Fällen selbst über 25% Leim ergiebt. Das uns bekannte, Seite 74 angeführte Resultat bei der, das eine Mal mit reinem Tannin, das andere Mal aber erst mit Buttersäure und dann mit reinem Tan-

nin behandelten Kalbsblöße basirt ebenfalls in dem vorhin Ausgesprochenen.

In der Praxis hier das Richtige den gegebenen Verhältnissen entsprechend anzupassen, liegt die Kunst des Gerbers und hierin begründet die Wahrheit des Spruches: „gut gefärbt ist halb gegerbt."

Die in diesem Sinne „gut abgefärbte Haut" kann nunmehr ohne Bedenken durch reine Dosen vegetabilischer Gerbstoffe vollständig ausgegerbt werden. Je größer sich das Maß gährungsfähiger Momente hier anhäuft, desto kräftiger ihre Entwickelung; je früher und je länger ihre Einwirkung auf die zu gerbende Haut, um so größer ist auch eine zu erreichende Wirkung auf die leimgebende Substanz. Selbst bei der Fabrikation guter Kalbleder will man zum Schluß des Gerbeprozesses ein Einwirken dieser durch den Gerbeprozeß selbst wachgerufenen Säuren; und deshalb werden in den besseren Oberleder-Gerbereien die schweren Sorten lohgar zu machender Oberleder, nachdem das Gerben derselben bereits durch das Abfärben weit vorangeschritten ist, dennoch mit tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien längere Zeit fest eingesetzt. Die durch Gährung sich bildenden Säuren geben dann dem fertigen Fabrikate den derben, kernigen Griff, den erhöhten Grad von Widerstandsfähigkeit gegen eindringende Nässe, trotzdem daß das bereits in etwas berührte, von coagulirtem Eiweiß umhüllte, in der Haut mikroskopisch fein zertheilte leimgebende Gewebe für ein nachträgliches Einwirken nur in sehr geringem Grade empfänglich ist und die so behandelte Haut ein Bearbeiten ihrer leimgebenden Substanz, wie wir es bei dem Sohlleder erfahren, nicht mehr zuläßt.

Bei sämmtlichen „lohgaren Oberlederſorten" ging während des Gerbeprozesses eine chemische Verbindung der Eiweißkörper in der zu gerbenden Haut mit der Gerb-

säure vollständig vor sich mit Einschluß der Möglichkeit des gleichen Einwirkens auch auf die leimgebende Substanz, um diese ebenfalls mehr oder weniger chemisch umzuwandeln. Die „elastischen Stränge" des groben Maschennetzes und die „indifferenten Zellenwandungen" der eigentlichen Lederhaut bleiben, wie bei der Fabrikation der Sohlleder, von dem Gerbeprozeß unberührt.

Daß bei der Auswahl der zur Herstellung der Oberleder benutzten vegetabilischen Gerbstoffe vorsichtig zu Werke gegangen werden muß, ist selbstredend; je nach der aus der reingemachten Blöße zu schaffenden Oberlederſorte wird man sich zu deren Erzeugung tanninhaltiger Vegetabilien bedienen, welche mehr oder weniger gährungsfähige Momente in sich tragen, in denen der Tanningehalt größer oder geringer auftritt. Tanninhaltige Brühen, in denen, „Harze", „Essigbildner", „fremde, färbende Stoffe" enthalten sind, sind zur Herstellung guter Oberlederſorten nur dann tauglich, wenn diese Harze, Essigbildner u. dgl., vor der Benutzung dieser Brühen entfernt wurden, da jedes Mitauftreten derselben nur nachtheilig auf die zu gerbende Haut wirken kann, ebenso aber auch das fertige Fabrikat oft von diesen Stoffen derart geschwängert wird, daß es hierdurch „harzig", „fleckig" und „spröde" wird.

Oberlederſorten, welche beim Angreifen weder hart noch störrig sich erweisen, aber dennoch, mit der vollen Hand in Falten zusammengedrückt, jenen eigenthümlich knirschenden Ton geben, sind vor dem Prozeß des eigentlichen Gerbens in ihrer leimgebenden Substanz berührt worden. Man gab der reingemachten Blöße ein Bad, welches jenen zur Säurebildung hinübergeführten Mehlkleister, wie wir ihn bereits kennen gelernt, enthielt; in diesem ließ man die reingemachte Blöße schwellen und die sich bildende Säure ihren Einfluß auf die Eiweißkörper und die leimgebende Substanz der Haut ausüben. Aber man hütete sich wohl, die so behan-

delte Haut in diesem stark aufgequollenen Zustande einer in Gährung begriffenen Tanninlösung sofort zuzuführen. Sie wurde von Neuem im Wasser gespült, dann gestrichen und sofort der eigentliche Prozeß des Gerbens mit ihr vorgenommen. Hier geschah es, daß die leimgebende Substanz die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut in einem etwas gelösten Zustande umhüllte und bei voranschreitender Gerbung die letzteren dadurch steifte und so den oft derben Griff, den immer knirschenden Ton, den beim Zusammendrücken das mit der vollen Hand erfaßte Leder in seinen Falten hören läßt, verursachte.

Das „lohgare Oberleder", mit wenigen Ausnahmen findet so, wie es aus dem eigentlichen Gerbeprozeß hervorgeht, für den praktischen Gebrauch noch nicht seine Verwendung. Es ist zwar gegerbt, aber für die verschiedenen Bedürfnisse noch nicht zweckentsprechend hergerichtet, d. h. es muß auf „mechanischem Wege" noch jene Eigenschaften erlangen, die nicht der Gerber, sondern der „Lederzurichter" dem lohgaren Oberleder durch äußere Bearbeitung beizubringen hat, um aus demselben die verschiedenen Spielarten der Produkte dieser Lederbereitung herzustellen. Die hier einschlagenden Arbeiten des „Lederfärbens", des „Lederlackirens" wie des „Lederappretirens" überhaupt gehören nicht zu den Vorgängen, welche nöthig sind, um die rohe Haut zu Leder umzuwandeln, und sind somit hier von uns nicht zu besprechen; allein wir wollen, als zur Sache gehörend, das „Schmieren lohgarer Oberleder" in seiner praktischen Durchführung kennen lernen, in seinen Vorgängen beobachten und so das Haltlose und Unrichtige der Behauptung, daß „Schmieren lohgarer Oberleder ein wahrer zweiter Gerbeprozeß sei" nachweisen und begründen.

Dr. Frdr. Knapp sagt in seiner Brochüre „Ueber

Gerberei und Leder" über das Schmieren lohgarer Oberleder Folgendes:

„Ein dritter hierher gehöriger Fall ist das „Schmieren" der lohgaren Häute. Es ist vollkommen irrig, diese Arbeit als eine bloße Appretur, als ein bloßes Einfetten zu betrachten in dem Sinne wie man Maschinen schmiert; die Arbeit ist vielmehr ein wahrer zweiter Gerbeprozeß. Das warme Fett, womit man die lohgaren Häute durch Bestreichen zu tränken pflegt (Talg, Thran, am besten Degras), wird während des Aushängens in der Luft und in geheizten Räumen vollkommen von der Haut gebunden, es verschwindet für die Wahrnehmung vollständig. Nach dem Aushängen läßt sich aus der Haut kein Fett mehr durch Drücken auspressen; sie verhält sich nicht mehr wie ein blos mit Fett getränktes Gewebe, sie benetzt sich mit Wasser ebenso leicht und vollständig wie sämisch Leder, als ob gar kein Fett vorhanden wäre. Ein blos in der Lohbrühe oder Lohgrube, also ausschließlich mit Lohe gar gemachtes Leder ist (Sohlleder natürlich abgerechnet) ein für Schuhmacher- oder Sattlerzwecke ganz und gar unbrauchbares Halbfabrikat ohne Handelswerth. Alle lohgaren Leder, von denen eine gewisse Geschmeidigkeit gefordert wird, müssen daher als von doppelter Gerbung, als zugleich loh- und fettgar, definirt werden. Die Behandlung mit Fett ist so wenig eine bloße Appretur, als die Behandlung mit Lohe eine bloße Vorbereitung, aber beide ergänzen sich einander, die Lohgerbung insofern sie die Haut offen und für des Fett zugänglich macht."

Wurde es nicht für nöthig gehalten, auch nur irgend einen Beweis für die Richtigkeit des hier Behaupteten an-

führen, so müssen wir, wollen wir hier widerlegen und das darin falsch Aufgefaßte corrigiren, das fertig gegerbte lohgare Oberleder verfolgen, bis es für den weiteren Gebrauch zu technischen Zwecken geeignet, geschmiert und appretirt vor uns liegt.

Da wo lohgares „Oberleder" in solider, festgeschlossener Form als sogenannte „Brandsohle" Verwendung findet, genügt ohne Anwendung von Fett ein einfaches mechanisches Verdichten seiner inneren Textur durch Walzen, Hämmern oder Klopfen, letzteres von Seiten des Schusters mit seinem Schusterhammer vorgenommen.

Wir sehen, daß der Ausspruch, nach welchem dieses „ausschließlich mit Lohe gar gemachte Oberleder ein für Schuhmacher- und Sattlerzwecke ganz und gar unbrauchbares Halbfabrikat und ohne Handelswerth" sein soll, sich nicht bewährt. Daß der Hammer des Schusters durch das Klopfen dieser „lohgaren Oberleder" für diese Halbfabrikate noch gerbende Eigenschaften entwickeln soll, glauben wir nicht, und mit uns wohl Niemand, der die Vorgänge des Gerbeprozesses nur einigermaßen verfolgt hat.

Wird von „lohgarem Oberleder" ein mehr oder minder hoher Grad von Geschmeidigkeit, von Biegsamkeit verlangt, um es für technische Zwecke dienlich erscheinen zu lassen, so gilt es vor allen Dingen, die inneren Gefüge lohgar gemachter Oberleder zu reinigen, sie dann zu ölen und zu schmieren, und zwar in dem Sinne, wie man solches an den sich reibenden Theilen einer Maschine vornimmt. Kam die zu lohgarem Oberleder bestimmte rohe Haut blutrein in den Kalk, kalkrein in die Lohe, so muß jetzt das gegerbte Leder lohrein in das Fett gebracht werden, soll überhaupt das fertige Fabrikat den Ansprüchen des consumirenden Publikums genügen.

Dem entsprechend ist die erste Arbeit, die eben der „Zu

richter" mit den durch den „chemischen Prozeß des Gerbens" hergestellten Fabrikaten vornimmt, die, daß er das der Gerbflüssigkeit entnommene „lohgare Oberleder" gehörig in klarem Wasser durch kräftiges Stampfen und Walken auswäscht; ist dies geschehen, so schreitet derselbe zur „Tafelarbeit" und entfernt durch „Reck", „Schäuerstein" und „Schlicker" von und aus dem Leder alle mechanisch anhaftenden und eingelagerten fremden Körper. Er glättet und ebnet das Fell hierbei, entfernt alle Runzeln und Falten und vollendet die Arbeit des „auf den Windsetzens" durch richtiges Ausschäuern des Narbens, gehöriges Ausspannen der elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut, durch regelrechtes Zurechtstellen der Hautfläche und durch gleichmäßiges Festlegen und Glattmachen des Narbens. Wird dann später von dem Zurichter das so behandelte „lohgare Oberleder", weiterer Vollendung gemäß, nachdem es geölt, geschmiert und getrocknet, bearbeitet, so tritt durch das dann vorzunehmende „Krispeln" und „Aufpantoffeln" der Narben perlenartig zu Tage, und so erhält das fertige Fabrikat den gehörigen Grad von Milde, Dehnbarkeit und Elasticität. Es werden nämlich die durch die Arbeit des „auf den Windsetzens" scharf angespannten Hautgebilde durch zweckentsprechendes Aufrollen, Hin- und Herbiegen durch den Lederzurichter hierbei ihrer Spannung enthoben, ferner die indifferenten elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut in ihre natürliche Stellung zurückgeführt und gewinnen endlich so die Fähigkeit, äußerer Gewalt folgend, sich im fertigen Leder ausdehnen zu lassen, um, ihrer Natur gemäß, sich elastisch wieder zusammen zu ziehen; es sei denn, daß diese elastischen Gewebe, durch falsch geleitete Operationen über die Grenze ihrer ihnen eigenthümlichen Elasticität auseinander gereckt, in ihrer Federkraft gebrochen sich im fertigen Leder vorfinden.

Sollen die vorhin genannten guten Eigenschaften erreicht und dem fertigen Leder dauernd erhalten bleiben, so muß ein „Oelen" und „Schmieren" der inneren Hautgefüge vorgenommen werden. Um hier ein gleichmäßiges Vertheilen der dem Leder zu gebenden Fettmasse und ein Eindringen derselben in alle Theile der Haut zu ermöglichen, giebt der Arbeiter dem „nassen" Leder das Fett in einem breiigen Zustande. Er vertheilt dasselbe je nach den verschiedenen Hautstärken: die dünneren, loseren Partien weniger, die stärkeren, fester von Natur geschaffenen dicker damit bestreichend; er nimmt diese Arbeit mit Vorsicht und Verständniß der Sache vor, denn Erfahrung hat ihn gelehrt, daß die Behauptung, die wir vorhin angeführt, daß das der Haut gegebene Fett während des Aufhängens in der Luft und in geheizten Räumen vollkommen von der Haut gebunden, für die Wahrnehmung vollständig verschwindet, falsch ist, und leichtsinnig und unbedacht gegebenes Fett „durchschlägt" und so das „lohgare Oberleder" „verschmiert" erscheinen läßt. Es saugen nämlich während des Abtrocknens des feuchten, mit Fett bestrichenen „lohgaren Oberleders" die Capillargefäße der Hautgewebe das äußerlich aufgestrichene Fett in demselben Maße auf, als das abtrocknende Leder das bei sich tragende Wasser verliert, und lassen so einen großen Theil dieses Fettes sich in die Haut einlagern, wobei die festeren Substanzen des Fettes, namentlich Stearintheile, harzige Stoffe u. dgl. äußerlich der Haut verbleiben und sich stets als eine weiße, schaumartige Masse in mehr oder minder dünnem Ueberzug darauf ablagern, oft aber als ein arg schmierendes Fett äußerlich kleben bleiben. Dieser Fettrückstand wird bei jedem zugerichteten „lohgaren Oberleder" vor dem eigentlichen Zurichten sorgfältig entfernt durch mechanisches Entheben bei dem „braun" zugerichteten Leder und durch Verseifen und Abwaschen bei der „geschwärzten" Waare.

Jedes schnelle Auftrocknen des naß geschmierten Leders würde allzu heftiges Verdunsten des Wassers, ein Zusammenschrumpfen der Hautgebilde mit sich führen und hierdurch dem Fett den Weg in die Haut hinein versperren, so den Zweck des Fettens, das „mechanische Einölen und Schmieren der inneren Hautgefüge", vereiteln. Das nicht in die Haut eindringende Fett lagert sich, Fettflecke bildend, in den oberen Hautschichten ein und giebt dem fertigen Fabrikat das Ansehen schmieriger Leder. Aus vorher genanntem Grunde müssen schwere, im Leder starke lohgare Oberlederſorten „im Fett gewalkt" werden. Ist das geschmierte lohgare Fell durch Witterungsverhältnisse einem allzu raschen Auftrocknen ausgesetzt, so wird, um das Letztere zu verhüten, das zu gebende Fett entsprechend mit Wasser zu einer Emulsion vermischt und diese dann aufgetragen.

Um zu erforschen, in welchem Maße das „geschmierte, fertig appretirte lohgare Oberleder" Fett aufgenommen oder nicht, faltet man die Haut Aas auf Aas, biegt nun das so über einander gelegte Leder in einer kurzen Falte scharf zusammen und beurtheilt an dem Dunkelwerden der gepreßten Stelle, an dem Heraustreten eines mehr oder weniger bemerkbaren Fetttröpfchens in dem Winkel dieser hart gedrückten Falte, das von dem Lederzurichter gegebene Fettquantum, denn der Praktiker weiß auf das Bestimmteste durch häufiges Selbstprobiren, daß die ihm gegebene Versicherung, „nach dem Aushängen des geschmierten lohgaren Oberleders lasse sich aus demselben kein Fett mehr durch Drücken auspressen", nur allzu oft sich nicht bestätigt und eine nur auf Täuschung berechnete Redensart ist.*)

Wurde „lohgares Oberleder" „braun" zugerichtet und soll dasselbe später dennoch „geschwärzt" werden, so hat der Zu-

*) Vergl. das hierher Gehörende bei Sämischgarleder-Bereitung.

richter alle Mühe, solches gefettete Leder nicht nur zu diesem Zwecke anzunetzen, sondern auch die hierbei zu verwendende Eisenschwärze in ihrem wässerigen Zustande gleichmäßig aufzutragen. Würde derselbe hierbei die Erfahrung machen, daß das von ihm zu bearbeitende „geschmierte lohgare Oberleder" sich „ebenso leicht und vollständig mit Wasser netzt wie „sämischgares Leder" — er würde vor Schrecken mindestens aus seiner eigenen Haut fahren.

So weit das durch die Praxis zu Widerlegende der in Rede stehenden Behauptung.

In wissenschaftlicher Beziehung sei Folgendes bemerkt:

Es begründen sich die Vorgänge des Gerbeprozesses allein in der durch Gerbstoffe hervorgerufenen chemischen Umwandlung von Gebilden der rohen Haut. Je nachdem diese Gerbstoffe auf die Eiweißkörper und auf die leimgebende Substanz der Haut, oder nur auf die Eiweißkörper allein mit Ausschluß der Möglichkeit gleichen Einwirkens auch auf die leimgebenden Gebilde, ihren Einfluß äußern, ist die Art der so sehr von einander verschiedenen Gerbung. Ist diese erfolgt, so hört der Prozeß des Gerbens für diese Hautgebilde auf. Mit ihnen einen wahren zweiten Gerbeprozeß nochmals vornehmen zu wollen, gehört zu den Unmöglichkeiten; denn es existiren im gegerbten Leder die durch den Prozeß des Gerbens chemisch umgewandelten Hautgebilde nicht mehr in einer Form, die allein bewirkt, daß sich die Vorgänge des Gerbeprozesses überhaupt an ihnen vollziehen lassen.

Speciell auf die von Dr. Frdr. Knapp aufgestellte Behauptung und selbst auf ein Oberleder angewendet, indem die leimgebende Substanz noch gänzlich unberührt daliegt, die Eiweißkörper hingegen durch den Prozeß des Gerbens chemisch umgewandelt wurden, sei bemerkt, daß Fett den Vorgang des Gerbens an der rohen Haut nur durch

Coaguliren ihrer Eiweißkörper vornimmt,*) und zwar während der Fettgarleder-Bereitung, daß aber die Möglichkeit gleichen Einwirkens auch auf die leimgebende Substanz hierbei ausgeschlossen ist, im gedachten Falle ein Umwandeln der letzteren durch das dem lohgaren Oberleder zu gebende Fett ebenso wenig vor sich gehen kann, als ein nochmaliges Gerben der durch den Prozeß des Gerbens bereits chemisch umgewandelten Eiweißkörper.

Das dem „lohgar" gemachten Oberleder gegebene Fett kann demnach nur die fertig gegerbte Haut durchtränken, sich darin einlagern, mechanisch die Zellenwandungen und die elastischen Stränge indifferenter Gewebe umhüllen, ja selbst durch Aufnahme von Sauerstoff Umsetzungsprodukte schaffen und diese auf die Gebilde des fertig gegerbten „lohgaren Oberleders" mit unzersetztem Fette ablagern, aber nie mit dem fertig gegerbten lohgaren Oberleder nochmals einen zweiten wahren Gerbeprozeß vornehmen, nie das „gegerbte lohgare Oberleder" fettgar machen. Jede der für die Wahrheit dieser Thatsache widerstrebende Behauptung beruht auf Nichtbeachtung der technischen Vorgänge und in dem Verkennen Desjenigen, was eigentlich Gerben ist.

Wir haben uns bisher hauptsächlich mit den chemischen Umwandlungen beschäftigt, welche die gereinigte Blöße in ihren Eiweißkörpern und in ihrer leimgebenden Substanz erleidet, um sich in „lohgares Leder" umzuformen. Besprechen wir, ehe wir das Gebiet der Loh-Gerberei verlassen, auch die physikalischen Momente, welche diese

*) Vergl. das hierher Gehörende bei Fettgarleder-Bereitung.

chemischen Umwandlungen während des Gerbeprozesses begleiten.

Es ist bekannt, daß nur in dem Aggregatzustande des Flüssigen den Körpern die Möglichkeit gegeben ist, auf einander einzuwirken, um sich gegenseitig auszutauschen; es muß wenigstens einer von beiden flüssig sein. Je größer die Verschiedenheit der in das Spiel kommenden Flüssigkeiten ihrer Natur wie ihrer Dichtigkeit nach ist, mit um so größerer Energie werden sie einander sich durch gegenseitigen Austausch auszugleichen suchen.

Rohe Haut, welche gegerbt werden soll, muß unbedingt erweicht sein. Ihre Capillar-Gefäße müssen sich voll Wasser gesogen haben, damit sie so die Leiter und Träger der sich austauschenden Flüssigkeiten und der sie gerbenden Stoffe abgeben können.

Die Flüssigkeiten, welche wir in der Lohgerberei während des Gerbeprozesses kennen gelernt und die alle sich in einem stark mit Wasser verdünnten Zustande befanden, sind folgende: einmal das Eiweiß und die gelöste leimgebende Substanz; das andere Mal die Tanninlösung und die sich während des Gerbeprozesses bildenden Säuren der zum Gerben verwendeten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien. Die beiden erstgenannten Körper sind in der zu gerbenden Haut eingelagert, während die zuletzt genannten Stoffe die zu gerbende Haut äußerlich umgeben.

Soll nun in der zu gerbenden Haut ein Austausch der Flüssigkeiten vor sich gehen, so muß solches selbstredend durch die das Eiweiß und die gelöste leimgebende Substanz umhüllenden, indifferenten Hautgebilde geschehen, und zwar durch das physikalische Moment der Endosmose und Exosmose; es durchdringen hierbei die innerhalb der Zellenwandungen eingeschlossenen Flüssigkeiten, wie

die außerhalb derselben sie umgebenden diese Zellenwände und tauschen sich aus.

Hier tritt nun oft der Fall ein, daß der Austausch zwischen diesen Flüssigkeiten ungleich vor sich geht. Es dringt also mehr oder weniger von diesen sich austauschenden Flüssigkeiten durch die trennende Wand in die Zelle hinein oder heraus, nach dem physikalischen Gesetze: Flüssigkeiten von ungleich spezifischem Gewichte durchdringen sich gegenseitig in der Weise, daß die leichtere mehr in die schwerere übergeht, als umgekehrt, wodurch selbstredend die Zelle entweder sich leert oder füllt, also zusammenschrumpft oder aufquillt.

Dieselbe Erscheinung führt uns Virchow in der siebenten Vorlesung seiner Cellularpathologie vor Augen. Er sagt darin, daß Blutkörper Wasserverluste erleiden können, wenn auf dieselben stärker concentrirte Flüssigkeiten einwirken.

Um es recht klar zu machen, daß ein Zusammenschrumpfen eines zellenähnlich gebauten Körpers stattfinden kann, diene folgendes Experiment:

Man nehme eine Blase und fülle solche mit reinem Wasser. Der Art zugebunden, daß ihre Wandungen überall straff erscheinen, übergebe man sie jetzt einer concentrirten Tanninlösung. Gar bald wird man sehen, wie diese Blase mit aller Macht zusammenschrumpft.

Dieselbe enthielt keinen Körper, zu dem die sie umschließende Gerbsäure irgend welche Inclination in chemischer Beziehung besaß; wohl aber lag das physikalische Moment vor, daß das spezifisch leichtere Wasser durch die Capillargefäße der Blase exosmotisch in die spezifisch schwerere Gerbsäure überging.

Da nun ein gegenseitiger Austausch der beiden Flüssigkeiten hierbei im ungleichmäßigen Grade erfolgte, so war die natürliche Folge, daß sich in der Blase ein leerer Raum bildete; die denselben früher ausfüllende Flüssigkeit,

welche dem äußerlich auf der Blase lastenden Druck das Gleichgewicht und dadurch die Wandungen der Blase straff erhielt, schwand. Der Druck der Atmosphäre preßte daher die Blasenwandung auf das im Innern derselben sich befindende, aber sich immer mehr verlierende Wasser, und dadurch gewann die Blase das zusammengeschrumpfte Ansehen.

Durch dieses Experiment erklärt sich eine Menge eigenthümlicher Erscheinungen und Vorgänge im Bereich des Gerbeprozesses; auch die Thatsache, welche Knapp in seiner Brochüre „Natur und Wesen der Gerberei" erzählt, daß die Gerbung in Hautabschnitten um so schneller vor sich gehe, je mehr Wasser dieser Hautkörper enthält, verliert ihr Seltsames. Je concentrirter die Tanninlösung war, in welche das mit Wasser geschwängerte Hautstück gelegt wurde, je mehr Wasser dasselbe in sich führte, desto energischer mußten die endos- und exosmotischen Vorgänge hier sich vollziehen.

Das Zusammenschrumpfen thierischer Hautgebilde, wenn solche zum Gerben vorbereitet mit zu starker Lohbrühe in Berührung kommen, findet in dem vorher Gesagten ebenfalls seine volle Erklärung; und mancher Gerber weiß jetzt den Grund, weshalb seine Häute, in Lohbrühe gebracht, oft Narben ziehen.

Es ist uns bekannt, daß das in den Zellen eingelagerte Eiweiß ganz besonders den Einwirkungen von Säuren unterliegt, und daß die verschiedenen Säuren befähigt sind, das Eiweiß entweder gerinnen zu machen oder nicht, es dabei aufzuquellen oder zusammenschrumpfen zu lassen. Nach den gemachten mikroskopischen Beobachtungen erklärt sich der Vorgang des Gerinnens und des Aufquellens des mit Säuren behandelten Eiweiß folgendermaßen: es formt sich durch den Einfluß verdünnter Säure das coagulirende Eiweiß zu unendlich kleinen, ringförmigen Wandungen, die das Vermögen besitzen, endosmotisch große Wassermengen in sich auf-

zunehmen. Je langsamer nun diese Wandungen erhärten, desto länger wird ihnen die Möglichkeit verbleiben, durch den Eintritt von Flüssigkeiten zu quellen, d. h. sich auszudehnen. Umgekehrt aber, wenn durch Exosmose diesen ringförmigen Gebilden Wasser entzogen wird, so schrumpfen sie zusammen. Erhärten sie unter dem Einflusse von starken Säuren auf der Stelle, so hört dieses Vermögen von selbst auf, und das Eiweiß zeigt sich uns als eine fest erstarrte Masse. Besitzen die angewendeten Säuren die Eigenschaft, die durch ihren Einfluß sich bildenden Hüllen nicht gehörig erhärten zu lassen, oder sie wohl gar wieder aufzulösen, so verschwinden dieselben ganz, und das seiner Natnr nach veränderte Albumin coagulirt nicht, sondern zerfließt.

Das zuletzt Gesagte tritt beispielsweise bei Benutzung der Ameisensäure und Essigsäure ein; Mineralsäuren lassen das Eiweiß auf der Stelle erstarren. Zwischen beiden liegt die Wirkung der Buttersäure. Daher ihre für den Gerber so schätzbare Eigenschaft, Eiweiß während des Gerinnens bis zum Uebermaß aufzuquellen.

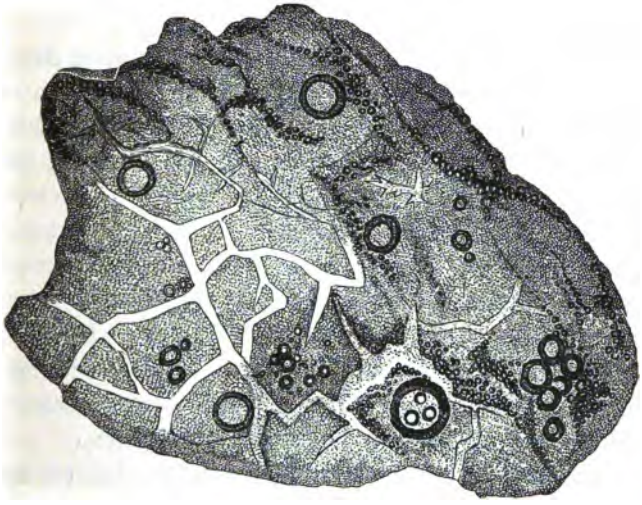
Füllt man die zarte Blase eines Fisches mit Eiweiß und formt durch Zubinden derselben sich einen fest verschlossenen Beutel, so hat man sich einen mit dem bloßen Auge sichtbaren Körper geschaffen, der ganz analog der Zelle ist: innen die albuminöse Masse, außen die compacte Zellenwand, welche es zuläßt, gerade wie es in der Haut bei dem Prozeß des Gerbens vor sich geht, daß durch Endosmose von außen nach innen auf das Eiweiß eingewirkt werden kann. An diesem mit Eiweiß gefüllten Beutel kann man sehr leicht die Wirkungen beobachten, welche mit Wasser verdünnte Salze, Säuren ꝛc. auf das darin eingeschlossene Eiweiß ausüben.

Man kann das letztere je nach seinem Willen aufquellen oder zusammenschrumpfen, erstarren, stärker oder schwächer

gerinnen oder auseinander fließen lassen. Man kann ferner daran studiren, welche Stoffe dienlich, welche schädlich für die Behandlung der Eiweißkörper zum Zweck der Lederbereitung sich erweisen.

Betrachten wir die durch mit Wasser verdünnte Säuren coagulirte Eiweißmasse unter dem Mikroskop, so finden wir, wie Figur 7 zeigt, überall platte, tellerförmige Gebilde,

Fig. 7.



deren Rand dunkel ist und die im Innern kernlos erscheinen. Durch gegenseitigen Druck ging oft das ringförmige Aeußere verloren und es traten hierdurch unregelmäßige Contouren ein; doch da, wo diese Formen einzeln daliegen, läßt sich ihr plattes, tellerförmiges Aeußere genau erkennen. Wasserrinnen durchziehen gleich feinen Spinngeweben die geronnene Masse. Je nachdem die Wirkung

der angewendeten Säuren eine heftige oder weniger rasche war, erhalten diese ringförmigen Umhüllungen mehr oder weniger den Ausdruck des Harten oder Glasigen, und dem entsprechend erscheinen die Ränder später getrockneter coagulirter Eiweißmassen mehr oder weniger in ihren Bruchflächen gezackt, nadelförmig oder aufgedreht.

Hier sei bemerkt, daß die Art und Weise des Gerinnens nicht für das Eiweiß allein in seiner Form von Einfluß ist, sondern auch das Anfühlen und die Natur der fertig gegerbten Leder von demselben beeinflußt wird, oft ganz allein davon abhängt.

Daß auch andere, mechanisch im Wasser zertheilte Körper durch Exosmose aus der sie umhüllenden Zellenwandung mit herausgeführt werden können, finden wir in der Cellularpathologie Virchow's vermerkt. In der siebenten Vorlesung wird dieses Vorganges bei der Diffusionserscheinung der rothen Blutkörperchen gedacht. Dieselbe Wahrnehmung kann man bei dem Experimente mit einem in diluirter Buttersäure behandelten, mit Eiweiß gefüllten Beutel machen. Hier tritt gerinnendes Eiweiß durch die dasselbe umschließende Blasenwand und erfüllt, namentlich bei einem nur dieserhalb angestellten Versuche, die äußere Flüssigkeit der Art, daß dieselbe zur weißen, kleisterartigen Masse sich gestaltet.

Wir nehmen hier Veranlassung darzuthun, daß ein ähnlicher Vorfall, wie der eben geschilderte, sich während des Gerbeprozesses wiederholt. Bei dem lohgaren Sohl- wie Oberleder wird das helle, freundliche Aussehen als Zierde gelobt. Deshalb sieht es der Gerber gern, wenn sich die ganze Hautfläche außen mit einer weißen Schleimschicht überzieht, die im Verhältnisse der Dauer des Gerbeprozesses und der dazu verwendeten Gerbmaterialien stärker oder schwächer sich darauf ablagert. Diese auf der zu gerbenden Haut während des Gerbeprozesses sich bildende Schleimschicht,

der sogenannte „Mud", ist nicht nur ein sichtbarer, sondern auch ein greifbarer Körper. Das Fundament seines Entstehens ist in jeder Haut durch das Vorhandensein ihrer Eiweißkörper gegeben. Eiweiß, durch Exosmose im Anfang des Gerbeprozesses aus dem Innern der Haut der Oberfläche derselben zugeführt, dort richtig behandelt, giebt hier das Moment zur ferneren Schleimbildung.

Daß dieses Austreten des Eiweiß nur aus den äußersten Hautschichten erfolgen kann und darf, ist selbstredend. Lagern die Eiweißkörper unerweicht in der zu gerbenden Haut, oder wurde das Eiweiß durch faulige Gährung oder allzu lange Einwirkung von Kalkhydrat, oder durch die zerstörende Einwirkung eines schlecht geleiteten Schwellprozesses in den äußeren Hautschichten vernichtet, so ist das Fundament dieser Schleimbildung verloren gegangen. Bei dem ferneren Verlaufe des richtig geleiteten Gerbeprozesses gesellen sich dann die gerinnenden Albuminate der tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien, so wie sich aus dem zum Gerben benutzten Vegetabilien ausscheidende milch- und butterſaure Salze, dem durch Exosmose aus der Haut der Oberfläche zugeführten Eiweiß zu und vereinen sich zu jenem Schlamm, der von dem Gerber so gern gesehen wird und den technischen Namen „Mud" führt.

Die Praxis bestätigt das so eben Gesagte an folgenden Beispielen: Betrachten wir eine junge, kräftige Ochsenhaut. Ihre inneren Theile besitzen noch nicht die faserige Struktur, welche die Hautgebilde älterer Thiere kennzeichnet. In dem Stadium, in welchem sich die jüngeren Hautgebilde befinden, ist das Eiweiß reichlich vertreten. Doch diese Haut hatte beim Auftrocknen gelitten; es waren an derselben verstunkene und verbrannte Stellen entstanden.

Verfolgen wir dieselbe Haut und betrachten wir sie als fertig gegerbtes Sohlleder, so finden wir, daß die Oberfläche

der Haut sich überall mit Schleim stark belegt hat, mit Ausnahme jener verstunkenen und verbrannten Stellen.

Die verstunkenen Hautstellen erscheinen in fuchsig rother Farbe völlig schleimlos, die verbrannten hingegen mit einem Hauch von Mud überzogen, bläulich dunkel schimmernd. Diese Stellen hatten in der rohen Haut einmal ihre Eiweißkörper verloren, das andere Mal war das Eiweiß in derselben festgebraten. Es konnte also beim Beginn des Gerbeprozesses kein Austreten des in der Haut so reichlich einlagernden Eiweiß hier stattfinden, und so mußten jene Stellen nackt und schleimlos verbleiben.

Als zweites Beispiel diene: Wir haben in unsern Treibfarben der Sohlleder die an den zu schwellenden Häuten vorkommenden „Sommerflecke" kennengelernt; sie entstehen durch faulende Proteïnsubstanzen. Diese fest anhaftende Masse lagert sich vorkommenden Falls in der Form von kleinen Kreisen einzeln oder gruppenweise auf dem Narben der in den Farben sich befindenden Haut und zerstört dort, von außen nach innen eindringend, die darunter liegende Stelle. Ihre dunkle, kernlose Mitte umkreist ein bläulich schimmernder Rand. Solche Stellen, noch so lange und noch so gut gegerbt, zeigen stets die Spuren der Vernichtung ihrer Eiweißkörper und machen sich durch das Fehlen jenes Schleimes, von dem wir hier sprechen, leicht bemerkbar.

Als drittes Beispiel sei hier angeführt: Jeder Gerber weiß, daß diejenigen Partien eines mit Eichenlohe gegerbten Leders, die im rohen Zustande durch beginnende Fäulniß als sogenannte Mistflecke etwas gelitten, sich heller und weißer als die daneben liegenden Hautflächen präsentiren.

Ebenso bekannt ist, daß das äußere Ansehen der zu Sohlleder gegerbten Salzhaut in seiner schneeweißen Schleimdecke ein üppigeres, vollkommeneres ist, als das von der getrockneten rohen Haut. In diesen beiden Fällen sind es

ebenfalls die erweichten Eiweißkörper, welche hier in reichlicherem Maße während der Vorgänge des Gerbeprozesses aus der rohen Haut zu Tage treten und so die ersten Anfänge zu jener Schleimbildung geben.

Daß das „physikalische Moment" der „Exosmose" nur die Rolle des Vermittlers bei diesen höchst interessanten Vorgängen des Gerbeprozesses spielt, erhellt aus Folgendem: Werden Hautblößen nach ihrem Reinmachen in starken Lohextract gelegt, so gerinnt sofort das Eiweiß, ohne daß dasselbe durch Exosmose auf die Oberfläche der Haut gelangen konnte. Die so gegerbte Haut erscheint roth. Eine Schleimbildung, wie wir sie kennengelernt, konnte nicht vor sich gehen, denn die Hauptbedingung, das allmählich während der Vorgänge des Gerbeprozesses zu Tage tretende, coagulirende Eiweiß, fehlte. Werden tanninhaltige Brühen zum Gerben benutzt, welche das Bilden und Ausscheiden milch- und buttersaurer Salze nicht vor sich gehen lassen, so finden wir ein gleiches Resultat.

Doch nicht allein bei der Bearbeitung der Eiweißkörper durch den Gerbeprozeß spielt die Endos- und Exosmose eine Hauptrolle, sie ist auch bei der chemischen Umwandlung der gelösten leimgebenden Substanz das physikalische Moment, welches derselben die Tanninlösung zuführt, sie von dieser durchdringen läßt und so ihre chemische Umwandlung ermöglicht.

Ein höchst interessanter Versuch, der das eben Gesagte bestätigt, ist folgender: Man nehme ein Reagensgläschen und fülle dasselbe bis zur Hälfte mit der gelösten leimgebenden Substanz einer „ausgelaufenen" Hautstelle. Die Consistenz derselben ist sehr dickflüssig, so daß eingelagerte Luftblasen sich daraus nicht entfernen lassen. Die übrige Hälfte des Gläschens wird nun mit concentrirter Lösung irgend eines tanninhaltigen Vegetabils gefüllt und das Ganze luftdicht

verschlossen. Jetzt wird das Gläschen so hingestellt, daß die Gerbbrühe sich unten, die gelöste Hautmasse aber oben befindet. Sofort beginnt ein Austausch der Flüssigkeiten. Das in der gelösten leimgebenden Substanz befindliche Wasser bewegte sich trotz seines geringeren spezifischen Gewichts nach unten, fand dort in der Tanninlösung Aufnahme, und diese rückt ungeachtet ihrer spezifischen Schwere nach oben.

Dieses höchst interessante Experiment ist wohl geeignet, selbst dem Ungläubigsten darüber Belehrung zu geben, daß ein Gerben nicht nur von oben nach unten, sondern auch von unten nach oben vor sich geht.

Daß außer diesem physikalischen Vorgange des „Austausches der Flüssigkeiten" auch noch der des mechanischen „Einschwemmens", des „Ablagerns" und des „Aufheftens" von den in der Gerbbrühe gelösten Stoffen in die Haut zwischen die Zellenwandungen und auf die groben Faserstränge indifferenter Gewebe der eigentlichen Lederhaut während des Gerbeprozesses stattfindet, haben wir bei der Fabrikation des lohgaren Sohl- wie Oberleders beobachtet. Die gefärbten, mit Gerbstoff mechanisch überzogenen, indifferenten Hautgebilde, sowie der aus dem lohgaren Oberleder durch die Tafelarbeit heraus zu waschende Schlamm geben Zeugniß dafür. Mit ihnen schließen die von uns zu besprechenden Vorgänge des Gerbeprozesses bei der Herstellung lohgarer Leder ab.

Wir wollen aber hier noch auf einen physikalischen Vorgang hinweisen, der sich bei dem Auftrocknen jeder fertig gegerbten Waare zum allergrößten Nachtheil des Fabrikates einstellt, wenn das nasse, mit Wasser gefüllte Leder, behufs seiner Auftrocknung, den „Einwirkungen des Frostes" unterliegt. Es ist bekannt, daß das Wasser beim Gefrieren sich ausdehnt und bei der Annahme dieses Aggregat-Zustandes

mit unwiderstehlicher Gewalt die beengenden Grenzen, hier die Capillargefäße und damit die gröberen Gefüge der Haut, auseinander preßt. Es erscheint somit die innere Textur jedes bei der Lederbereitung vom Froste gelittenen Fabrikates schwammig und lose. Mit Recht betrachtet man somit jedes „Frostleder" als ein in seiner inneren Textur gelittenes, für viele technische Zwecke fehlerhaftes.

Die Weiß-Gerberei.

Die Weiß- oder Alaun-Gerberei befaßt sich mit der Herstellung von Ledern, in denen die Eiweißkörper allein, mit Ausschluß der Möglichkeit gleichen Einwirkens auf die leimgebenden Gebilde der Haut durch den Prozeß des Gerbens, chemisch umgewandelt werden. Die groben Fasern und Zellenwandungen indifferenter Gebilde der eigentlichen Lederhaut bleiben auch hier, wie bei dem Prozeß des Gerbens überhaupt, chemisch unberührt.

Zu ihren Fabrikaten zählen die „Pelzwerke", die gewöhnlichen alaunirten „Schuhmacher-" und „Sattlerleder", die feinen „Glacé-" und „Handschuhleder" und die „Kidfelle". Ebenso müssen die in der Praxis weniger durchgeführten „Erzeugnisse sogenannter Metallgerbung", entweder durch Metalloxyde allein oder durch Eintauchen abwechselnd in Metalloxyde- und Seifbäder, oder in Verbindung der Metalloxyde mit tanninhaltigen Brühen oder unter Anwendung der Carbolsäure, oder mit nitrirten Substanzen gar gemachte Leder und das „Crown-Leder" zu den Produkten der Weiß-Gerberei gerechnet werden. Sogenanntes alaunirtes „ungarisches Leder" und „weißgare russische Leder" sind Fabrikate der Weiß-Gerberei, welche man nach ihrer Gerbung mit Fett durchtränkte.

Die Herstellung des weißgaren Leders, auch alaungares Leder genannt, wurzelt unzweifelhaft in jenem uralten Verfahren, welches bezweckte, daß die Haut des Thieres, sei es mit, sei es ohne die aufsitzende Wolle oder Haare, zur Bekleidung des Menschen dienlich gemacht wird.

Man lernte allmählich die rohe Haut des Thieres den verschiedenen Anforderungen gemäß behandeln und gab so dem fertigen Leder die Eigenschaften, die den Ansprüchen civilisirter Völker immer mehr Rechnung trugen.

Daß der Weg, der hier gegangen, ein rein empyrischer gewesen, ist selbstredend; immerhin aber blieb die Bereitungsweise „alaungarer Leder" in ihren Grundzügen dieselbe; sie stützt sich darauf, durch die Einwirkung von Mineralsalzen die Eiweißkörper der zu gerbenden Haut chemisch umzuwandeln, gleichzeitig aber die übrigen, durch den Prozeß des Gerbens unberührt gebliebenen Gebilde der thierischen Haut zu lockern, das Aneinanderkleben derselben zu verhindern; durch mechanisches Einlagern fremder, dem eigentlichen Gerbeprozeß fern stehender Körper die Gesammtmasse der gegerbten Haut aufzupolstern, biegsam und geschmeidig zu machen, und so ein für den Consum brauchbares Leder zu schaffen.

Greifen wir zurück und beobachten, wie die Reste der Ureinwohner Amerika's ihre Leder bereiten, vergleichen wir die Art und Weise ihrer Gerbe-Methode mit der unserer modernen Weißgerber, so werden wir das eben Gesagte bestätigt finden.

Hunters erzählt und andere gelehrte Reisende bestätigen es, daß die Indianer die zu gerbende Haut von Blut und Koth befreien, dann, wenn die Haut ohne ihre aufsitzenden Haare gegerbt werden soll, dieselbe in eine Lauge von Holzasche legen, bis die Operation des Enthaarens

an ihr vollzogen werden kann. Sollen die Haare auf derselben sitzen bleiben, so fällt dies weg. Die gereinigte Haut wird nun mit einem Gemisch von Thonerde, Büffelkoth und Asche dick belegt und während einiger Zeit durch Aufspritzen von Wasser und Urin in diesem Zustande feucht erhalten und damit bearbeitet.

Es beginnen die Eiweißkörper der Haut, nachdem ein Theil derselben zerstört, zu gerinnen. Sobald dies geschehen, knetet der Indianer die so angegerbte Haut mit Thon und Thiergehirn. Hierdurch werden die zusammenbackenden Hautgefüge gelockert, von einander fern gehalten und die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut geschmeidig gemacht. Er setzt diese Operation so lange fort und reckt und reibt dabei die Haut nach allen Richtungen hin so lange, bis sie trocken, ein in ihren Gebilden biegsames, für den Haushalt des Indianers brauchbares Leder geworden.

Unsere heutigen Weißgerber befolgen denselben Weg. Sie suchen durch Wässern die Haut von Schmutz und Blut zu befreien. Letzteres muß unbedingt aus der Haut entfernt werden, weil sich mit Blut unterlaufene Stellen beim gargemachten Leder durch platte, dunkle Flecke kennzeichnen. Dies ist immer der Fall bei Häuten gefallener Thiere, bei denen durch das Crepiren der Thiere das verdorbene Blut, namentlich in der aufgetrockneten Haut, in einen überaus schwer löslichen Zustand überging.

Unsere Gerber bedienen sich zum Enthaaren der Felle der Salze der Alkalien und der alkalischen Erden; sie behandeln die reingemachte Blöße auch mit Thonerdeverbindungen und führen der gerbenden Haut durch Stampfen, Treten und Kneten die sogenannte „Nahrung", ein Gemisch von Mehl und Eigelb, unter Zusatz von Alaun und Kochsalzlösung, zu.

Nach dem Schluß des Gerbeprozesses wird, wie es der Indianer thut, das weißgar gemachte Leder durch „Recken" und „Stollen" in seinen zusammenbackenden Gefügen gelockert, in sich geschmeidig, nachgiebig und verschiebbar gemacht.

Die verschiedenen Fabrikate der Weißgerberei weichen in ihrem äußeren Auftreten, in ihrer inneren Textur in gleicher Weise von einander ab, wie wir dies bei den Fabrikaten der Lohgerberei kennen gelernt haben.

Hier wie dort ist es nicht das Rohmaterial allein, welches diese abweichenden Eigenschaften bedingt. Die rohe Haut befähigt nur dazu; die verschiedene Behandlungsweise derselben aber, welche dieselbe während des Gerbeprozesses erleidet, schafft die verschiedenen Eigenschaften des Leders.

Gehört zu den Eigenschaften guter weißgarer Glacé- und Handschuhleder der Ziegen- und Schaffelle vor allen Dingen ein großer Grad von Weichheit und Dehnbarkeit, der sogenannte „gute Zug", so will man bei den Kidkalbfellen diese Dehnbarkeit in viel geringerem Maße haben. Weißgares Sattler- und Riemenleder soll dieselbe noch weniger besitzen, und an dem „ungarischen" alaunirten Leder wäre dieselbe geradezu ein Fehler.

Im ersten Falle soll das Leder jeder starken Dehnung nachgeben, sich in die Länge ziehen lassen, wobei es in der Breite schwindet; und umgekehrt. In beiden Fällen muß es nach dem Aufhören des Ziehens die ihm gegebene Form beibehalten und darf sich nicht gummiartig in seine frühere Lage zurückziehen, also nichts mit dem gewissen Grad der Elasticität lohgarer Kalbfelle gemein haben. Gleichzeitig sollen diese Leder im Anfühlen üppig voll, im Griff weich und geschmeidig sein, im Gegensatz zu dem alaunirten Sattler- und ungarischen Leder, wo alles mehr oder weniger straff und derb ansteht, ohne Steifheit zu besitzen.

Um diese Dehnbarkeit, „den guten Zug", zu erreichen,

muß die rohe Haut in ihren inneren Gefügen vor dem eigentlichen Gerben gelockert werden.

Es ist ferner nöthig, das so Erreichte durch fernere Manipulation des eigentlichen Gerbeprozesses noch mehr zu erhöhen. Wird hier gefehlt, so erscheint das fertige Fabrikat hart, klapprig und in seiner inneren Struktur nicht verschiebbar.

Soll, im Gegensatz zu diesem zügigen, ein festes, nicht dehnbares alaungares Leder geschaffen werden, so vermeidet der Weißgerber jedes Auseinandertreiben der Zellenelemente in der rohen Haut. Er entfernt, wie dies beispielsweise meistens bei dem „ungarischen" Leder geschieht, die Haare statt durch Kälken durch Abrasiren, selbst mit Hinwegnahme der Epidermis von der frischen, durch schnelles Wässern gereinigten Haut; dann setzt er dieselbe den Einwirkungen einer warmen Alaun- und Kochsalzlösung aus und läßt ihre fast unberührt gebliebenen Eiweißkörper sofort gerinnen. Nachdem dies geschehen, giebt er der gestollten Haut Fett.

Je größer der Grad der Dehnbarkeit in dem gegerbten „weiß- oder alaungaren Leder" sich vorfinden soll, desto mehr müssen die Eiweißkörper in der rohen Haut gelöst, derselben entzogen und so die durch das Eiweiß zusammengehaltenen einzelnen Hautgefüge gelockert werden. Der Weißgerber setzt deshalb hier die enthaarte Blöße nochmals den Wirkungen des Kälkens aus, er „äschert" sie, gleichviel, ob das Enthaaren durch Aetzkalk, Gaskalk, arsenikfauren Kalk oder auf andere Weise herbeigeführt worden war. Jedoch auch hier muß Maß und Ziel gehalten werden, da zuviel Kalk, namentlich bei feineren, zu Glacéledern bestimmten Fellen, ein Springen des Narbens zur Folge hat.

Dann erst macht er das so behandelte Fell rein, d. h. er sucht die auf der Epidermis sich bildende Schicht kohlenfauren Kalkes von derselben, dann die eingelagerten Kalk-

theilchen aus der Haut zu entfernen: theils mechanisch durch Wässern, Walken, Glätten und Ausstreichen der Blöße, theils auf chemischem Wege durch die Einwirkungen von Kleien-, Zucker-, Koth- und Blutpulver-Beizen.

Verbleiben Kalktheilchen in der reingemachten Blöße, so tragen sie die Schuld, daß sich das fertige Leder hart und klapprig anfühlt und „Narbenbruch" und „Mürbheit" zeigt. Das Vorkommen dieser Fehler ist in dem zurückgebliebenen Kalk der schlecht reingemachten Blöße begründet.

Wir finden dieselben namentlich nur zu oft an den Extremitäten, den Klauen und Rändern der Bauchstreifen alaungarer Leder. Hier blieben in der zum Gerben übergebenen Blöße Kalktheilchen trotz des sorgfältigen Ausstreichens sitzen; Kalkhydrat geht mit dem zum Gerben benutzten Alaun sehr rasch eine chemische Verbindung ein: es bildet sich schwefelsaurer Kalk, und dieser umhüllt in seinen überaus spröden Niederschlägen die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut. Die Erfahrung, die wir an jeder Stearinkerze machen können, daß, wenn diese zerbrochen wird, der gewiß nichts weniger als brüchige oder gar spröde Baumwollendocht mit durchbricht, wiederholt sich auch hier in dem alaungaren, schlecht rein gemachten Fell an seinen mit einer spröden Gypsmasse inkrustirten, indifferenten Fasern und läßt nicht nur diese „brüchig", sondern das ganze Fell „mürb" erscheinen.

Der Weißgerber hat somit allen Grund, aus der Blöße alle Kalktheile sorgfältig zu entfernen; erst dann, wenn dies geschehen, darf er mit derselben die Procedur des Garmachens vornehmen. Er hat ferner aber auch dafür zu sorgen, daß die Blöße inzwischen nicht, stellenweise der Luft exponirt, antrocknet; denn diejenigen Partien, bei welchen dies geschehen, werden sich im gegerbten Zustande als mürbe und blaue Stellen, sogenannte „Schattenflecke", markiren, da

eine Verbindung der in der Haut eingelagerten Kalktheile mit der in der atmosphärischen Luft enthaltenen Kohlensäure in der bloßliegenden Stelle vor sich ging.

Aehnliches gilt, wenn in den Beizen durch voranschreitende Zersetzung „Propionsäure" gebildet wird. Ueberhaupt wirken Verwesungsprodukte gleichermaßen nachtheilig und schaffen den unangenehmen, bläulich-platten und dennoch losen Narben, der selbst an dem gefärbten weißgaren Leder durch dunklere Nüancirung dieser so gelittenen Stellen wieder zu erkennen ist. Ebenso müssen sämmtliche mit der Blöße vorzunehmenden Manipulationen in rascher Reihenfolge sich aneinander schließen, denn jede Verzögerung rächt sich hier und läßt jedes unnütze Verweilen des Felles in dem je durchzumachenden Stadium an dem fertigen Fabrikat erkennen.

Will der Weißgerber ein recht „volles", „zügiges" alaungares Leder liefern, so übergiebt er die reingemachte Blöße nochmals einer der Gährung zugeführten Kleienbeize; in dieser beginnt die reingemachte Blöße von Neuem zu schwellen.

Es sollen hierdurch die Zellenwandungen der so behandelten Haut sich von einander pressen, es soll Raum geschafft werden, um später ein Einlagern der dem eigentlichen Gerbeprozeß ferner stehenden Körper zu ermöglichen, welche nothwendig sind, das Innere der Haut aufzupolstern. Gleichzeitig wird durch dieses Ansäuern der reingemachten Blöße der Anstoß gegeben, ein leichteres Coaguliren der Eiweißkörper durch den später eintretenden Gerbeprozeß vor sich gehen zu lassen.

Ein geringer Zusatz von Kochsalz, so wie das Entfernen aus dieser Beize zur richtigen Zeit setzt dem Schwellen der Blöße die nöthigen Schranken.

Der Prozeß des eigentlichen Gerbens „weißgarer Leder" bedingt in sich die „chemische Umwandlung, ein Coaguliren

der in der Haut eingelagerten Eiweißkörper," wogegen das Gerinnen derselben, die „Verhältnisse, unter denen das Eiweiß gerinnt und auftrocknet", dem fertigen Fabrikat sein Anfühlen geben.

Und hierin begründen sich die guten Eigenschaften weißgarer Leder, mögen die letzteren sich uns als Pelzwerk oder Sattlerleder, als Glacé oder Kidfelle präsentiren. Bei allen darf die innere Textur weder schwammig noch lose, weder faserig noch rauh, ebenso wenig platt oder gar hornartig sich ergeben; ihr Schnitt muß ein gleichmäßig geschlossenes Ganze zeigen, welches, voll und aufgegangen, dem äußeren Anfühlen entspricht.

Da, wo das fertige Fabrikat einen gewissen Grad von Derbheit zeigen soll, wird man die Eiweißkörper durch Anwendung von Kochsalz und Alaun schnell gerinnen lassen; wogegen, wenn das „alaungare Leder" sich voll und weich erweisen soll, der Weißgerber noch andere, dem eigentlichen Gerbeprozeß fernerstehende Körper mit in die zu gerbende Haut sich einlagern läßt.

Die Kleberbestandtheile des Mehles sind es, welche in der Alaungerberei in ihrer Verbindung mit der Thonerde sich in die Haut mechanisch einlagern; ihr Vorhandensein im „alaungaren Leder" ist in vielen Fällen nöthig, denn nur durch sie allein erhält das fertige Fabrikat den „vollen Griff", die „satte Gare." Knapp hat durch die eingehendsten Versuche das so eben Gesagte dargethan und ganz unzweifelhaft nachgewiesen, daß nur die „Kleberbestandtheile des Mehles" es sind, die der Haut zugeführt werden können, um sich als „Thonerde-Verbindungen" darin einzulagern. Jede Reaction mit Jod, an einer geraden Schnittfläche alaungarer Leder vorgenommen, ließ nur die äußersten, losen Fleischtheile mit scharfer Grenzlinie violett färben, während die eigentliche Lederhaut und der Narben davon

unberührt blieben: der vollgültigste Beweis, daß von dem Stärkegehalt des Mehles nichts in die Haut gedrungen, noch von derselben aufgenommen worden war. Knapp sagt darüber in „Ueber Gerberei und Leder": „Als man in der gewöhnlichen garmachenden Mischung statt „Weizenmehl" „Weizenstärke" anwandte, erhielt man Lederproben, die sich nicht anders verhielten, wie die mit bloßem Alaun, Salz und Oelemulsion gegerbten. Wurde die Stärke für diesen Versuch mit einer Spur Anilinblau angefärbt, so stellte sich die scharfe Abgrenzung der mit Stärke durchdrungenen Schicht unmittelbar und deutlich dem Auge dar. Mit gekochter Stärke, also Kleister, blieb sich das Resultat gleich; auch in dieser Form drang die Stärke nicht ins Innere vor, nur nahm neben der Fleischseite auch der Narben etwas Weniges an.

Nach diesem Versuche kann in der That kein Zweifel darüber sein: die Stärke ist kein Bestandtheil der mit Mehl gar gemachten Leder, und demnach muß ihre alleinige Verwendung zur sogenannten „Nahrung" statt des Mehles eine nutzlose sein.

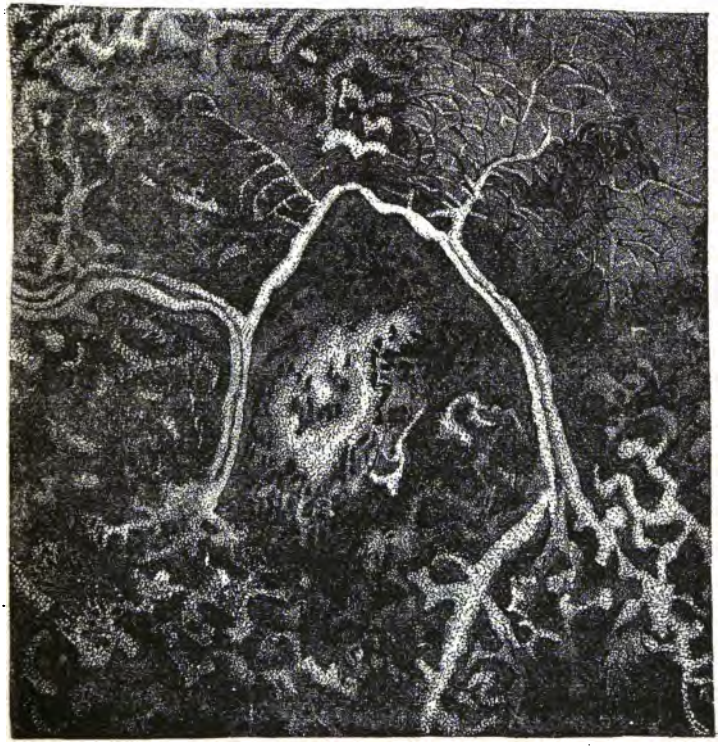
Sollen Stärkezusätze mit Vortheil Verwendung finden, so möge Folgendes hierbei zur Richtschnur dienen:

Der Stärkegehalt des Mehles hat die Aufgabe, ein „Zusammenballen der Thonerde-Verbindungen mit den Kleberbestandtheilen" außerhalb der Haut zu verhüten, damit die letzteren sich durch Kneten und Drücken gleichmäßig in die Haut hineinschieben lassen. Will man ein reichlicheres Einlagern dieser Körper durch Stärkezusätze ermöglichen, so gebe man gleichzeitig auch „Kleberbestandtheile" in Form des Klebers und lasse die anderen Bedingungen, welche zur Bildung und zur Aufnahme dieser Proteïnverbindungen mit Thonerde nöthig sind, sich erfüllen; die so gar gemachte alaun-

gare Haut wird sich dann als fertiges Fabrikat üppig voll, kernig im Griff, geschlossen in der Textur erweisen.

Will der Gerber hier gleichzeitig andere, dem eigentlichen Gerbeprozeß noch fernerstehende Stoffe mit in die weißgar zu machende Haut einlagern, wie z. B. färbende Substanzen, Bleisalze, Paraffin u. dgl., so muß er diese

Fig. 8.



Stoffe der Haut nur in einer Weise darbieten, die ein Verschlucken derselben Seitens der letzteren zuläßt, ebenso aber auch ihrem Befestigen in derselben nicht entgegensteht. Die Chemie

schafft ähnliche Prozesse. Erinnern wir uns der seit kurzer Zeit angefertigten Phantasie-Arbeiten, die, aus dem Horn des Büffels verfertigt, das Ansehen des schönsten Elfenbeins haben. Hier wurde die Hornmasse erst einer Lösung von Bleisalz übergeben, blieb darin längere Zeit und wurde dann mit Salzsäure behandelt. In den Poren des festen Büffelhornes bildet sich Chlorblei und gab so dem Horn die blendend weiße Farbe. (Bulletin de la Société d'encouragement 1865, Seite 751.)

Jedoch diese so mechanisch eingelagerten Stoffe dürfen der gegerbten Haut in keinerlei Weise ihr biegsames, schmiegsames Wesen nehmen; sie müssen „locker" und „amorph" in derselben liegen.

Betrachten wir das unter den richtigen Verhältnissen durch Alaun- und Kochsalzlösung coagulirte Eiweiß unter dem Mikroskop. Wir gewahren, wie aus Fig. 8 ersichtlich, die Form desselben im getrockneten Zustande und erkennen darin keine harten, eckigen Körper noch harte Formen. Amorph liegt das so geschaffene Coagulum, reichlich von Wasserfurchen durchsetzt, in seinem aufgelockerten Zustande vor uns und zeigt ein ganz anderes Gepräge, als das bereits früher kennen gelernte geronnener Eiweißkörper.

Soll das fertig gegerbte Leder den richtigen Zug besitzen, soll es leicht dehnbar sein, so müssen sich diese eingelagerten Körper und die elastischen Stränge und Zellenwandungen der eigentlichen Lederhaut neben einander leicht und willig bewegen können. Der Gerber sucht deshalb dieselben zu glätten, ihrer Reibung durch das Beseitigen rauher, harter Formen zu begegnen, und benutzt hierzu das „Eigelb des Eies".

Bezeichnet Knapp den Werth des Eigelbes als einen dreifachen, nämlich: zum Theil beruhend in dem „Gehalt an Eiweiß", zum Theil, aber viel wesentlicher, in dem „Gehalt

an Eieröl" und zugleich darin, daß sich dieses im Eigelb im „Zustande einer natürlichen Emulsion" befindet, so müssen wir dem beistimmen; denn das in dem Eigelb enthaltene Eiweiß verwandelt sich durch die Alaun- und Kochsalzlösung, der es bei Bereitung der sogenannten Nahrung zugesellt wird, zu einem voluminösen Niederschlag, welchen die reingemachte Blöße, wenn man sie damit knetet, begierig aufnimmt; ferner wird es durch das in dem Zustande einer natürlichen Emulsion sich befindende Eieröl möglich, dem Felle Fett zu geben, ohne daß sich dasselbe beim Anfühlen fettig erweist, die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut zu ölen, und das Innere des gegerbten Leders leicht beweglich zu machen.

Doch die so gegebenen Dosen Eieröls sind so gering (das Gelbe eines Eies enthält nach Knapp nur 4,5 Gramm gelbes Eieröl), daß ein Schmieren der inneren Hautgefüge, wie wir solches bei dem Schmieren lohgarer Oberleder kennen gelernt, nicht stattfindet; jedoch genügen sie, um das Fell in seinen innerén Gefügen zu glätten und leicht beweglich zu machen.

Aber das im Eigelb sich in seiner natürlichen Emulsion vorfindende „Eieröl" hat nach unserer Erfahrung eine vierte und zwar höhere Bedeutung für die Herstellung guter „Glacé-" und „Kidfelle". Sein Hauptwerth besteht darin, daß es durch seine feine Zertheilung die „Molekular-Thätigkeit" während des Gerbeprozesses aufrecht erhält und so ein „Eindringen der Gerbflüssigkeit", ein „Einschwemmen voluminöser Thonerdeverbindungen mit den Kleberbestandtheilen des Mehles" und dem „Eiweiß des Eigelbes" in die Haut in einer Weise ermöglicht und begünstigt, die nichts zu wünschen übrig läßt. Ueberall, wo der Weißgerber bei Herstellung guter „Glacé-" und „Kidleder" das Eigelb ohne genügenden Ersatz sparen will, gelingt ihm das Fa-

brikat nicht nach Wunsch; es wird nicht nur „mager" und „hungrig", sondern „platt", selbst „klapprig". Flach und unaufgepolstert liegt es vor ihm und entbehrt des „vollen Griffes", der „satten Gare", trotzdem es vollständig durchgerbt ist. Jeder Versuch, das Eieröl in seiner natürlichen Emulsion, wie es im Eigelb sich vorfindet, durch künstlich geschaffene Fettemulsionen zu ersetzen, mißlang bisher insofern, als ein Zertheilen des dazu verwendenden Oeles nur unvollkommen erreicht wurde und sich demnach auch die Wirkung auf die damit behandelte Haut als eine unregelmäßige und ungleiche erwies. Nur ein Mittel, das Eigelb in der Weißgerberei zu ersetzen, hat sich bis jetzt in der Praxis bewährt und ist dauernd beibehalten worden. Es ist dies das „Gehirn von Kälbern" und ähnlichem Schlachtvieh, welches, gleich dem Eigelb, Eiweiß und Fett in natürlicher Emulsion enthält und, in wässerigen Flüssigkeiten leicht zertheilbar, mit diesen leicht in die zu gerbende Haut eindringt.

Wir wollen hierzu Folgendes bemerken:

Sollen Verbindungen von „Thonerde mit Proteïnkörpern" in die alaungar zu machende Haut sich während des Gerbeprozesses in größeren Mengen einlagern, so muß vor allen Dingen hierzu der Weg in die Haut bis in ihre innersten Gefüge hinein offen erhalten bleiben. Es darf während des Gerbeprozesses die Molekularthätigkeit der in das Spiel kommenden Körper nicht durch zusammenschrumpfendes, hart gerinnendes Eiweiß gehemmt oder gar gänzlich unterbrochen werden; im Gegentheil muß die erstere in einem erhöhten Maße, das letztere aber weich und aufgequollen gerinnend sich gestalten. Welche eingreifende Wirkung die durch Oel gesteigerte Molekularthätigkeit bei den Vorgängen des Gerbeprozesses überhaupt herbeizuführen im Stande ist, werden wir bei Besprechung der Schnellgerbmethoden erfahren; bei der Alaungerberei sehen wir sie an dem der gerbenden Haut

zu gebenden Eieröl. Wir bemerken aber auch, daß das zur Verwendung kommende Oel, nur in kleinen Dosen genommen, sich in einer fein zertheilten Emulsion befindet und an dem fertigen Fabrikat nicht mehr als Fett wahrnehmbar erscheint.

Es eignen sich deshalb als Ersatz des Eieröls vorzüglich die „ätherischen Oele". Diese nehme man und erhöhe ihre Wirkung durch Zusätze in ihnen sich lösender, im Wasser aber unlöslicher Stoffe, welche für sich allein schon im Stande sind, das Eiweiß der Haut selbst in ihrem fein zertheilten Zustande zu coaguliren und letzteres hierbei stark aufzuquellen. Es sind dann die Bedingungen, welche das Eieröl in sich schließt und erreichen läßt, erfüllt. Wendet man die Emulsion einer in diesem Sinne componirten Verbindung in dem gegebenen Falle an, so dürfte dieselbe vollen Ersatz für das bis dahin zur Verwendung gebrachte, bisher oft als unersetzbar gehaltene Eigelb geben.

Doch kehren wir zurück zu den Vorgängen des eigentlichen Gerbeprozesses der „alaun- oder weißgaren Leder."

Daß diese chemische Umwandlung in der „weiß-" oder „alaungar" zu machenden Haut nur mit ihren Eiweißkörpern vor sich geht, daß ihre leimgebende Substanz hierbei nie durch den Gerbeprozeß in Mitleidenschaft gezogen wird, können wir sehr leicht erproben. Alaun, Kochsalz, Eigelb, wie Mehl sind nicht befähigt, auf die leimgebende Substanz der Haut irgend welchen chemischen Einfluß auszuüben; sie sind nicht im Stande, dieselbe zu lösen, noch reagiren sie, jeder dieser Körper für sich oder unter sich verschieden zusammengestellt, oder alle zusammengenommen, auf die gelöste leimgebende Substanz. Alaun hingegen allein, oder in Verbindung mit Kochsalz, reagirt auf Eiweiß und läßt dasselbe unter gewissen Verhältnissen coaguliren.

Die Natur des weißgar gemachten Leders entspricht demnach auch dem eben Gesagten: mit Wasser gekocht, verwandelt sich die während des Gerbeprozesses unberührt gebliebene leimgebende Substanz desselben ohne Weiteres in Leim. „Alaungares Leder" mit Essig-, noch besser mit Buttersäure behandelt, läßt nach kurzer Zeitdauer die leimgebenden Substanz sich lösen; und Gerbsäure weist den in dem Filtrat enthaltenen Leim in der uns bekannten charakteristischen Form nach.

Wie nun die Eiweißkörper der rohen Haut durch die in der Weißgerberei in Anwendung gebrachten Stoffe sich durch den Prozeß des Gerbens wirklich chemisch umwandeln, welche chemische Veränderung die in Anwendung gebrachten Stoffe selbst dabei erleiden, wollen wir jetzt nachweisen.

Das Eiweiß, welches wir in den Hühnereiern vorfinden, ist dem Eiweiße, wie es in der thierischen Haut und im Serum des Blutes vorkommt, in seiner chemischen Zusammensetzung fast gleich.

In Regnault-Strecker's „Kurzes Lehrbuch der Chemie" finden wir darüber folgende Zusammenstellung:

	Blutalbumin.	Eiweiß.
Kohlenstoff	53,0	53,4
Wasserstoff	7,1	7,0
Stickstoff	15,6	15,6
Sauerstoff	23,1	22,4
Schwefel	1,2	1,6
	100,0	100,0

Wir können demnach, unbeschadet der Richtigkeit unserer Arbeit, mit Hühnereiweiß experimentiren und uns hierdurch die Vorgänge chemischer Umwandlungen in den Gebilden der thierischen Haut klar machen. Wir beginnen damit, uns ein

reines Filtrat von acht- bis zehnfach mit destillirtem Wasser verdünntem Eiweiß zu machen.

„Reines Albumin ist an und für sich im Wasser unlöslich. Im Serum und im Eiweiß verdankt man seine Löslichkeit und Mischbarkeit mit Wasser dem Natron, mit dem es vereinigt ist, sowie der Gegenwart alkalischer Salze mit alkalischer Basis, von dem es bei einiger Concentration ebenfalls in den löslichen Zustand versetzt wird". So Liebig im Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie 1. Bd. Seite 875.

Setzen wir nun unserer klaren Eiweißlösung chemisch reine Kali- oder Ammoniak-Alaunlösung zu, so werden wir sehr bald gewahr, ob diese das Eiweiß je nach der Menge des Zusatzes coagulirt oder nicht. Nochmalige Versuche belehren uns, daß das Eiweiß unter tropfenweisem Zusatze von Kali- oder Ammoniak-Alaunlösung gerinnt, wenn das richtige Mischungsverhältniß zwischen beiden Lösungen stattfindet. Spuren von Alaunlösung genügen, um dies zu bewerkstelligen, während stärkere Dosen, diesem Coagulum zugesetzt, dasselbe wieder vollständig auflösen und in der Flüssigkeit verschwinden machen. Eiweiß mit schwefelsaurer oder salzsaurer Thonerde behandelt, sowie Salze von Schwermetallen, welche auf Eiweiß reagiren, liefern dasselbe Ergebniß; analoge Fälle kommen überhaupt in der Chemie öfter vor. Die Frage: weshalb treten in der Praxis unter Anwendung derselben Stoffe nicht dieselben Erscheinungen auf, zumal der Gerber nicht wie der Chemiker mit sorgsamer Hand die Menge und Stärke der zu gebenden Alaunlösung abmißt, beantwortet sich dahin, daß Endosmose und Exosmose in der Zelle der Haut, in welcher das Eiweiß eingelagert, das richtige Mischungsverhältniß schaffen und so ein Coaguliren eintreten lassen.

In der mikroskopisch kleinen Zelle der thierischen Haut

können wir diese Vorgänge allerdings nicht beobachten, wohl aber in einer künstlich geschaffenen, der ersteren analog und dem bloßen Auge sichtbar.

Nehmen wir zum Zweck des Beobachtens eine dünne Fischblase, füllen dieselbe mit Hühnereiweiß und binden sie fest zu. Wir haben jetzt einen Körper, der, wie bereits früher dargethan, der Zelle nachgebildet ist. Uebergeben wir einen solchen Beutel einer Alaunlösung, so wird, je nach dem Grade ihrer Concentration, in schnelleren oder langsameren Zeitfristen, unter mehr oder weniger Zusammenschrumpfen des Beutels, das darin eingelagerte Eiweiß coaguliren. Ist dies geschehen, so hört jede fernere Einwirkung, selbst verstärkter Alaunlösung auf. Das Eiweiß ist und bleibt geronnen.

Die Anwendung des Alauns für sich allein ist nun in der Gerberei fast ungebräuchlich. Das mit demselben gegerbte Fabrikat erweist sich stets als „plattes", „hungriges" „alaungares Leder", und liegt der Grund darin, daß der Alaun wohl die Fähigkeit besitzt, die Albuminate der Haut gerinnen zu machen, daß aber hierbei, durch die geringen Portionen, welche hierzu nöthig sind, ein Ausscheiden, ein Ablagern größerer Mengen Thonerdehydrate nicht stattfindet und somit ein Aufpolstern der Haut nicht vor sich geht.

Der Weißgerber setzt seiner Alaunlösung „Kochsalz" zu. Die Menge des Zusatzes des letzteren schwankt; die Praxis giebt darüber verschiedene Recepte. Wie hier das richtige Maß zu finden, davon wird später die Rede sein; jetzt wollen wir erörtern, welche Rolle das Kochsalz in der Weißgerberei spielt.

Allgemein verbreitet ist die irrige Vorstellung, daß während des Gerbeprozesses „weißgarer Leder" nur ein mechanisches Anheften der zum Gerben verwendeten Stoffe auf die Hautfaser und kein chemisches Umwandeln von Gebilden der

rohen Haut vor sich geht, und daß der „Alaun" für sich allein schon die Haut zu Leder umformt, dasselbe aber hart und steif dabei macht, wogegen das „Kochsalz" für sich allein nicht gerbt, durch seine hygroskopische Wirkung jedoch dem Leder Weichheit giebt.

Dumas stellte in seinem Traité de la chimie appliquée aux arts t. VII. pag. 558 das Gemisch von Kochsalz und Alaun als „chlorure d'aluminium, obtenu par la double décomposition du sel marin et d'alun", dar; man war mit ihm der Ansicht, daß ein Gemisch von Kochsalz und Alaunlösung sich zu „Chloraluminium" umbilden sollte, und suchte hierin die Wirkung des Kochsalzes in der Alaungerberei zu erklären. Allein eine Lösung von reinem Chloraluminium verhält sich zum Eiweiß gerade wie eine Alaunlösung, und somit wäre für die Bedeutung des Kochsalzes in der Weißgerberei nichts gewonnen.

Knapp brachte nun den Beweis, daß sich aus einer Mischung von Alaun- und Kochsalz-Lösung, selbst in einem Verhältniß von 3 Atomen Chlornatrium zu 1 Atom Kali-Alaun, kein Chlor-Aluminium bildet: „Weingeist, welcher Chlor-Aluminium bis zur Hälfte seines Gewichtes zu lösen vermag, entzieht Gemischen von Alaun und Chlornatrium nur etwas Chlornatrium, aber nie Chloraluminium; während das letztere aus wässerigen Lösungen, fertig gebildet zugesetzt, sofort an Weingeist übergeht" (siehe Dr. Frdr. Knapp über „Gerberei und Leder") und widerlegte so die von Dumas aufgestellte Lehre.

Allein Knapp erblickt in den Vorgängen des Gerbeprozesses „alaungarer Leder" nur ein rein mechanisches Zuführen des Alauns zu den Fasern des Hautgewebes und kam hierdurch zu der unrichtigen Schlußfolgerung, daß der Zusatz des „Kochsalzes" daher nicht den Zweck hat, aus Alaun Chloraluminium zu bilden, sonderu daß es offenbar dazu

dient, die Wirkung des Alauns auf endosmotischem Wege zu erhöhen und so das endosmotische Vehikel abgiebt, welches den Alaun zu den Fasern des Hautgewebes hinüber führt, bis diese damit gesättigt sind. In der That hat es den Anschein, als ob das Kochsalz in der Alaungerberei keine andere Rolle spielt, als das endosmotische Vehikel zu sein, welches den Alaun der Hautzelle in stärkerem Grade zuführt — selbst Versuche mit der künstlich geschaffenen Zelle scheinen dies bestätigen zu wollen; — aber Versuche mit dem Reagensgläschen führen uns weiter und zeigen, daß das Kochsalz nicht die ihm von Knapp allein zugeschriebene Wirkung, vielmehr eine viel höhere Verrichtung in der Weißgerberei übernommen hat. Nehmen wir ein Reagensgläschen und füllen dasselbe mit einer klaren Eiweißlösung, so wird, wie uns bekannt, unter Zusatz von Alaun, wenn eben das Mischungsverhälttniß nicht das richtige gewesen, keine Coagulation vor sich gehen. Setzen wir aber Kochsalz hinzu, so tritt das Gerinnen des Eiweiß sofort ein und zwar in um so größerem Maße, je größer die Menge des zugesetzten Kochsalzes ist.

Daß hier das Kochsalz die Rolle des endosmotischen Vehikels spielt, ist geradezu unmöglich, denn in der Flüssigkeit befanden sich keine Kapillargefäße, durch welche der Austausch der Flüssigkeiten vor sich gehen mußte und wodurch derselbe hätte erschwert werden können; und dennoch coagulirte das Eiweiß erst unter Zusatz von Kochsalz in der Alaunlösung.

Schnelleres Zuführen der Alaunlösung zum Eiweiß konnte hier durch das Kochsalz sicher nicht erreicht werden; es gerann sofort und in um so größeren Mengen, als Dosen Kochsalzes der Mischung gegeben wurden. Bei richtigem Mischungsverhältniß sehen wir Thonerde-Hydrat in großen Mengen niederfallen und die früher dem Alaun zugehörige

Thonerde sich fast ganz aus der Alaunlösung ausscheiden. Verschwinden des Coagulums wird durch das Kochsalz verhindert.

Machen wir ein anderes Experiment, lassen dabei die Alaunlösung ganz aus dem Spiel, greifen in die Praxis hinein und nehmen Bezug auf die Vorgänge, welche bei der Bereitung des feineren Pelzwerkes vor sich gehen. Hier wird das dünne Fell unter den Einwirkungen sauer gewordenen Mehlkleisters und des Kochsalzes gegerbt. Bei dem weißgaren russischen Leder wird die zu gerbende starke Haut in einen blutwarm erhaltenen Kleister von 15 Pfund Mehl, 7 Pfund Salz und 125 Pfund Wasser gelegt, um nach 18 bis 20 Tagen gegerbt daraus hervorzugehen.

Folgerichtig muß in unserem Reagensgläschen, soll in der so behandelten Haut das in der Zelle eingelagerte Eiweiß durch den Prozeß des Gerbens sich chemisch umgewandelt haben, Eiweiß unter Zusatz von Essigsäure und Kochsalz coaguliren.

Machen wir den Versuch. Nehmen wir eine klare Eiweißlösung und setzen derselben diluirte Essigsäure zu, so wird dasselbe nicht coaguliren.

Liebig bestätigt dies in seinem Handwörterbuch der reinen und angewandten Chemie 1. Band pag. 875. Dort heißt es: „Wird Blutserum mit Essigsäure oder verdünnter Schwefelsäure vorsichtig neutralisirt, so entsteht essigsaures oder schwefelsaures Natron, welches das ausgeschiedene Albumin gelöst enthält." Nehmen wir ferner eine klare Eiweißlösung und setzen derselben eine Lösung chemisch reinen Chlor-Natriums zu, so wird das Eiweiß ebenfalls auch in dieser Flüssigkeit gelöst verbleiben; wir haben dies durch den Ausspruch Mulder's und Liebig's auch bereits früher erfahren.

Vermischen wir jetzt das mit Essigsäure behandelte Ei-

weiß mit dem mit Chlornatrium behandelten, so werden wir zu unserer Ueberraschung gewahr werden, daß in dieser so hergestellten Flüssigkeit das Eiweiß in starken, voluminösen Flocken ausscheidet.

Hier kann von einem endosmotischen Wirken des Kochsalzes nicht die Rede sein, denn es bestehen weder Zellenmembrane, die den Austausch der Flüssigkeit erschweren, noch wäre überhaupt ein Hinüberführen der durch Essigsäure wie durch Kochsalz in Lösung befindlichen Eiweißmasse aus der einen zur anderen Flüssigkeit durch ein endosmotisches Vehikel denkbar. Es muß also nothwendiger Weise hier, wie in dem früher gegebenen Falle, das Kochsalz in der Weißgerberei eine ganz entschieden andere Rolle spielen, als die von Knapp ihm beigelegte.

Die Frage, welche Rolle spielt denn das Kochsalz in der Weißgerberei? soll jetzt durch Folgendes beantwortet werden.

Versuchen wir zunächst, ob nicht auch andere Stoffe befähigt sind, durch ihren Zusatz das Eiweiß in einer Alaunlösung coaguliren zu machen. Setzen wir derselben Salpeterlösung zu, so gerinnt das Eiweiß in der Alaunlösung. Gleiches findet statt, wenn wir statt des Salpeters Chlor-Kalium oder Brom-Kalium nehmen.

Salpeter, Chlor-Kalium, Brom-Kalium traten hier statt des Kochsalzes ein und ließen aus der klaren, mit Alaun geschwängerten Eiweißlösung, wenn auch in verschiedenem Grade das Eiweiß ausscheiden, und zwar in dem Grade, als die Säure, an welche die Basis des zugesetzten Salzes gebunden, im Stande ist, für sich allein das Eiweiß zu coaguliren.

Gehen wir weiter und nehmen zu unserem Versuch ein Salz, dessen Säure das Eiweiß nicht coagulirt, so kann folgerichtig der Vorgang des Coagulirens unter Zusatz dieses

Salzes in unserem Reagensgläschen nicht eintreten. Essigsäure z. B. erhält das Eiweiß in Lösung. Geben wir nun unserer Alaun- und Eiweißlösung essigsaures Natron, so bleibt die Flüssigkeit klar, das darin enthaltene Albumin scheidet sich nicht aus. Es ist in der Chemie ein bekannter Erfahrungssatz, daß stärkere Säuren schwächere aus der Verbindung mit ihrer Basis verdrängen. Ist in dem Bereiche der ausgetriebenen oder einer neu sich bildenden Säure ein dritter Körper, welcher derselben als Basis dienen kann, so geht diese Säure mit demselben eine neue chemische Verbindung ein.

Die Praxis hat sich längst, wenn auch unbewußt, diesen in der Chemie bekannten Grundsatz zu Nutze gemacht. An der Haut, die mit ihrem aufsitzenden Pelz gegerbt werden soll, nimmt der Gerber folgende Operation vor: Die ausgespannte Aasseite wird mit Kochsalzlösung durchtränkt; alsdann mit verdünnter Schwefelsäure bestrichen, geht in dem so behandelten Felle sehr bald der Prozeß des Gerbens vor sich. Hierbei verbindet sich der Sauerstoff des Wassers mit dem Natron des Chlornatriums zu Natriumoxyd, dieses mit der Schwefelsäure zu schwefelsaurem Natron, und das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers zu Chlorwasserstoffsäure; die Chlorwasserstofffäure hingegen geht zu den in der Haut eingelagerten Eiweißkörpern, verbindet sich mit denselben chemisch, diese coagulirend, und vollzieht somit in der Haut den Prozeß des Gerbens.

Bei der Herstellung von russischem weißgaren Leder übernimmt die in dem Mehlkleister sich entwickelnde Essigsäure die Stelle der Schwefelsäure.

Ebenso ist es in der Chemie bekannt, daß in einer Mischung zweier verschiedener Salzlösungen die stärkere Säure des einen Salzes die schwächere Säure des anderen Salzes von ihrer Basis verdrängen kann, wenn zu dieser Mischung

ein dritter Körper zugesetzt wird, zu dem die schwächere von der stärkeren ausgetriebene Säure unter diesen Umständen mehr Wahlverwandtschaft besitzt, als zu ihrer früheren Basis. Die schwächere Säure geht dann zu diesem dritten Körper über und verbindet sich mit diesem chemisch.

Gleiches geschieht in der Alaungerberei unter Anwendung von Alaun und Kochsalz. Hier tritt durch die Gegenwart des Eiweiß die Schwefelsäure des Alauns an Stelle des Chlors. Das Chlor mit dem Wasserstoff des Wassers tritt als Chlorwasserstoffsäure zu dem ihr als Basis dienenden Eiweiß.

Dieser Vorgang findet seine Bestätigung in den zuerst ausgeführten Experimenten. Wir sahen dort die Salpetersäure, die Chlorwasserstoffsäure, die Brom-Wasserstoffsäure und die Essigsäure von der stärkeren Säure, der Schwefelsäure des Alauns, verdrängt. Die schwächeren Säuren hatten zu ihren Basen eine geringere Verwandtschaft als zum Eiweiß und gingen zu letzterem über: sie coagulirten dasselbe, wenn sie eben im Stande waren, für sich allein ein Gleiches zu erreichen; sie coagulirten das Eiweiß nicht, wenn sie allein hierzu nicht befähigt waren. Die ausgetriebene Essigsäure des essigsauren Natrons, von der Schwefelsäure des Alauns verdrängt, liefert für das zuletzt Gesagte den Beweis.

Der umgekehrte Fall greift Platz, nämlich daß die schwächere Säure an die Stelle der stärkeren tritt, wenn die schwächere Säure mit der Basis eines löslichen Salzes eine unlösliche Verbindung bildet, wie z. B. bei der Bleiweißfabrikation die stärkere Essigsäure durch die schwächere Kohlensäure ausgetrieben wird; andererseits wenn zu einer Mischung zweier verschiedener Lösungen ein dritter Körper tritt, mit welchem die schwächere Säure eine lösliche, die stärkere dagegen eine unlösliche Verbindung eingeht.

In diesem Falle wird immer die unlösliche Verbindung entstehen, sonach die stärkere Säure durch die schwächere ersetzt werden. Dieser Vorgang wird durch folgende Experimente bestätigt.

Schwache Dosen Essigsäure zu einer klaren Eiweiß- und Alaunlösung zugesetzt, verwandeln die in nichts getrübte Flüssigkeit sofort in ein Coagulum, welches Thonerdehydrat und geronnenes Eiweiß kleisterartig steif und in großer Menge absetzt. Hier schied die stärkere Säure, die Schwefelsäure, veranlaßt durch die schwächere, die Essigsäure, aus ihrer chemischen Verbindung im Alaun und ging zum Eiweiß, dies gerinnen machend, über. Die Thonerdeverbindung des Alauns zerfiel, und Thonerdehydrat schlug mit dem geronnenen Eiweiß zu Boden.

Eine Eiweißlösung wird unter Zusatz von Salpeter nicht gerinnen; sie gerinnt, wenn dieser Mischung Essigsäure beigegeben wird. Denselben Vorgang bemerken wir, wenn wir das Eiweiß mit Ammoniak unter Zusatz von Essigsäure behandeln.

Schweflige Säure coagulirt das Eiweiß nicht; wird jedoch Salmiak hinzugesetzt, so verdrängt die schweflige Säure die Chlorwasserstoffsäure aus dem Salmiak, und letztere geht mit dem Eiweiß eine unlösliche Verbindung ein.

Besitzt nun die stärkere, durch die schwächere ausgetriebene Säure für sich allein die Fähigkeit, das Eiweiß nur im concentrirten Zustande zu coaguliren, so wird der Erfolg dem entsprechen; während, wenn derselben diese Fähigkeit ganz abgeht, sie also für sich allein das Eiweiß in Lösung erhält, auch hier das Eiweiß in Lösung bleibt. Kleesäure coagulirt nur in stärkeren Dosen das Eiweiß. Setzen wir dem Eiweiß in concentrirtem Maße neutrales oxalsaures Kali zu, so wird die Flüssigkeit ungetrübt verbleiben; wogegen unter Zusatz von Essigsäure die Kleesäure von dieser

aus dem neutralen oxalsauren Kali verdrängt wird und so die Kleesäure das bis dahin in Lösung gehaltene Eiweiß fallen macht.

Schwefligsaures Natron und Eiweiß zeigen keine Spur des Gerinnens; unter Zusatz von Essigsäure scheidet sich das letztere ebenfalls nicht aus, da die stärkere schweflige Säure für sich allein das Eiweiß nicht coagulirt.

Wir finden somit auch hier dieselben Vorgänge bestätigt, die wir in dem ersteren Fall, wo die stärkere Säure die schwächere austrieb, wahrgenommen haben.

Den schlagendsten Beweis, daß schwächere Säuren unter den angegebenen Verhältnissen im Stande sind, an Stelle der stärkeren zu treten und das Eiweiß hierdurch gerinnend wird oder nicht, je nachdem die stärkere Säure für sich allein dazu befähigt war oder nicht, ergiebt folgendes Experiment:

Pyro-Phosphorsäure für sich allein fällt Eiweiß, wogegen C-Phosphorsäure dies zu thun nicht im Stande ist. Vermischen wir klare Eiweißlösung mit pyrophosphorsaurem Natron, so bleibt die Flüssigkeit ungetrübt; zugesetzte Essigsäure verdrängt die stärkere, die Pyro-Phosphorsäure, von dem Natron: letztere geht zum Eiweiß über und verbindet sich, dies coagulirend, mit demselben. Nehmen wir zu gleichem Experimente C-phosphorsaures Natron, so unterliegt dasselbe ebenso dem Einflusse der Essigsäure, jedoch bleibt das in der Flüssigkeit gelöste Eiweiß in Lösung.

Die Hauptrolle, welche das Kochsalz in der Weißgerberei spielt, ist begründet in der durch die Gegenwart des Chlor-Natriums sich bildenden Chlorwasserstoffsäure. Diese tritt zu den Eiweißkörpern der Haut und verbindet sich mit diesen, die Haut gerbend, chemisch: einmal dadurch, wie es in der Alaungerberei unter Zusatz von Alaun- und Kochsalzlösung geschieht, daß die Chlorwasserstoffsäure als schwächere,

das andere Mal aber, wie in der Weißgerberei, daß die Chlorwasserstoffsäure als stärkere der vorhandenen Säuren auftritt.

Der Gerber nimmt in der Alaun-Gerberei den Alaun seines Thonerde-Gehalts wegen; er setzt dem Alaun das Kochsalz in großer Menge zu, um dasselbe als Agens bei der chemischen Umwandlung der Eiweißkörper in der Haut, als Agens bei dem Zerfallen der schwefelsauren Thonerde-Verbindung des Alauns, als Agens bei dem Ausscheiden des Thonerde-Hydrats wirken zu lassen.

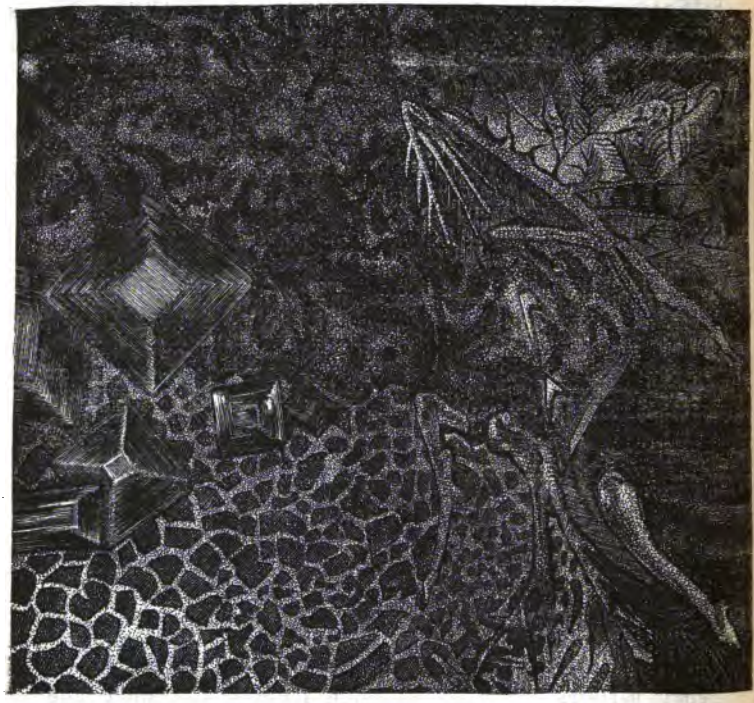
Sind Alaunbrühen durch öftere Benutzung unter stets neuem Zusatz von Kochsalz ihres Thonerde-Gehaltes beraubt, so sind sie zur Herstellung guter alaungarer Leder untauglich geworden; ein Fall, der in der Praxis sich aus Unkenntniß des Sachverhaltes nur allzu oft wiederholt.

Das Kochsalz muß demnach in so großen Mengen der Alaunlösung zugesetzt werden, daß es das von ihm Verlangte auch wirklich zu leisten im Stande ist. Es muß vor allen Dingen jene amorphe Einlagerung von Thonerdehydrat und Thonerde-Verbindungen mit den Eiweiß- und Proteïnkörpern schaffen, die wir kennen gelernt und ohne welche das fertige Fabrikat „hungrig" und „klapprig" erscheint. Jedes Zuwenig, jedes Zuviel schafft in der Haut Ablagerungen, die den Charakter des Amorphen verloren haben, ja läßt sogar ein Ausschlagen feiner nadelförmiger Krystalle auf das Aeußere des fertig gegerbten Leders zu, wodurch namentlich der weiche, glänzende Narben weißgar gemachter Leder verloren geht. Krystallisiren kleine Salzkrystalle aus dem fertig gegerbten Leder heraus, so durchbrechen diese die Oberfläche der fertigen Waare und zerstören auf diese Weise mechanisch die Pflasterschicht des Narbens. Diese offenen Stellen sind oft dem bloßen Auge unsichtbar, treten aber

nach dem Färben solcher Felle sofort sichtbar zu Tage. Der zu starke Salzzusatz trug allein die Schuld dieses Fehlers.

Figur 9 giebt die Zeichnung einer Eiweiß-Verbindung, in welcher Krystallbildungen vor sich gegangen, hervorgerufen durch ein falsches Mischungs-Verhältniß zwischen Alaun und Kochsalz, bei einem Ueberschuß von Kochsalz.

Fig. 9.



Wir sehen in Figur 9 unter dem Mikroskop in der amorphen Masse des coagulirten Eiweiß Krystalle und krystallinisch geformte Körper, so wie Thonerdehydrat in seiner charakteristischen, regelmäßigen Zertheilung liegen.

Um daher das richtige Verhältniß zwischen der zu nehmenden Menge von Kochsalz zum Alaun bei der Verschiedenheit des im Handel vorkommenden Alauns zu treffen, würde der Gerber wohl thun, dies mit dem Reagensgläschen in der Hand zu prüfen. Bei dieser Prüfung muß sich aus der Alaunlösung unter Zusatz von Kochsalz- und Eiweißlösung, beim Coaguliren des letzteren, Thonerde in so reicher Menge ausscheiden, daß die überstehende Flüssigkeit wohl Eiweiß, aber nur geringe Spuren von Thonerde enthält. Ein Zuviel von Kochsalz würde dann leicht verhütet werden können. Das so im Kleinen gefundene richtige Mischungs-Verhältniß ließe sich dann für größere Quantitäten berechnen, und wir glauben, daß hier die Wissenschaft dem Gerber sicher über die Klippen der Empyrik forthelfen kann.

Die Praxis giebt in manchen Fällen der alaungar gemachten Haut nochmals ein Bad säuernder Proteïnkörper. Hier auftretende vegetabilische Säuren lassen nach den uns bekannt gewordenen Vorgängen den in die Haut eingeschwemmten Kochsalz- oder Alaun-Ueberschuß sich zerlegen, und verhindern hierdurch nachtheilige Folgen.

Ebenso würde es uns zweckmäßig erscheinen, die sauer reagirende Alaunlösung mit etwas kohlensaurem Natron abzustumpfen, bevor die erstere zum Gerben benutzt wird. Ein Ausscheiden von Thonerdehydrat müßte folgerichtig während des Gerbeprozesses in reicherem Maße aus dieser so componirten Lösung vor sich gehen und dem damit zu gerbenden Felle ein überaus volles und üppiges Anfühlen geben.

Bei Anwendung von schwefelsaurer Thonerde ist dieser Zusatz namentlich zu empfehlen, da bei Benutzung derselben sehr oft auf dem Narben Falten entstehen, die, noch so oft unter der Hand gezogen, immer wieder hervortreten. Sucht man diese mit Gewalt durch das Stollen zu entfernen, so zerplatzt der Narben in viele kleine Risse. — Hier waren die

Eiweißkörper der Rete malpighii-Schicht urplötzlich unter starkem Zusammenziehen geronnen und hielten so die aufliegende Epidermis in Falten gebannt, die, äußerer Gewalt nachgebend, bersten mußte.

Bei den Vorgängen der Alaun-Gerberei zerfällt mit dem Moment des Gerinnens die in Anwendung gebrachte Thonerde-Verbindung, und Thonerdehydrat schlägt sich gleichzeitig mit dem Eiweiß nieder. Die Thonerde für sich allein ist sogar befähigt, das Eiweiß gerinnen zu machen. Wir können solches sehr leicht gewahren, wenn wir Thonerdehydrat mit einer klaren Eiweißlösung vermischen. In der Praxis verbindet sich, wie schon früher bemerkt, Thonerdehydrat nicht allein mit den Eiweißkörpern der Haut, sondern auch mit denen des Mehles und des Eigelbs und wird in diesen Verbindungen mit den zuletzt genannten Stoffen der Haut mechanisch zugeführt. Bevor jedoch ein mechanisches Einlagern dieser Körper von außen nach innen, ein Absorbiren und Anheften derselben an den Hautgeweben vor sich gehen kann, muß der entsprechende Raum in der Haut dazu geschaffen, das Moment hierzu geboten sein. Nur das stark aufgequollene, während des Gerbeprozesses voluminös gerinnende und während des Gerinnens in seinen Molekülen durch das sich dazwischen schiebende Oel getrennt erhaltene, in der Haut einlagernde Eiweiß ermöglicht dies in der richtig gekälkten und sorgfältig reingemachten Blöße. Der Gerber säuert deshalb die letztere vor dem Gerben, er schwellt die Haut in gährenden Proteïnsubstanzen, unter Umständen selbst während des Gerbeprozesses nochmals auf und macht sie so für den Verlauf des ferneren Gerbeprozesses empfänglich. Er stampft, stößt und tritt das gar zu machende Fell und drückt so diese Thonerdehydrat-Verbindungen mechanisch in die Haut. Alle diese Operationen werden in Brühen vorgenommen, welche blutwarm sind, mithin eine Temperatur von circa 30 Grad R.

besitzen. Gerade diese hohe Temperatur ist nothwendig zu dem richtigen Gelingen des Ganzen; sie läßt die angewendeten Salze sich leichter auflösen, die wirkenden Stoffe leichter in die Haut eindringen, die Eiweißkörper leichter coaguliren und das zu gerbende Fell besser aufgehen.

Der Gerber hat noch eine zweite Sorge, nämlich die in der Haut mechanisch eingelagerten, dem eigentlichen Gerbeprozeß ferner stehenden Körper in derselben zu erhalten. Er darf das fertig gegerbte Leder nicht, wie es in der Lohgerberei geschieht, durch Tafelarbeit auswaschen. Er muß darauf bedacht sein, bei seinen Glacé-Ledern das Färben derselben auf eine Weise vorzunehmen, wodurch das fertig gegerbte Fell an seiner „Gare nicht abfällt"; denn auf demselben Wege, wie diese Thonerde-Verbindungen der Haut zugeführt worden sind, können sie aus derselben auch entfernt werden.

Wo Letzteres geschehen, muß dem so „in seiner Gare abgefallenen" Fell von Neuem „Nahrung", d. h. Thonerdehydrat in den uns bekannten Verbindungen und auf dem uns bekannten Wege wieder zugeführt werden.

Bei dem Färben alaungaren Handschuhleders muß das Fell vorher gereinigt und möglichst gleichmäßig durchnetzt werden. Zu diesem Zwecke tritt der Arbeiter das so zu behandelnde Fell in lauwarmem Wasser mit Füßen, bis es keine weiße Flecken mehr zeigt. Hierbei wird ein Theil der mechanisch eingelagerten, die „satte Gare" gebenden Proteïn- und Thonerde-Verbindung der Haut entzogen und muß nun durch Gaben von Eigelb, oder Eigelb und Mehl, unter fortgesetztem Treten derselben von Neuem beigebracht werden. Die Beigabe des Eigelb ist nöthig und läßt recht deutlich hier die Aufgabe erkennen, welche das „Eigelb" bei der Herstellung „alaungarer Leder" zu lösen hat. Sein Gehalt an Oel soll in seiner feinen Zertheilung die Molekularthätigkeit

von Neuem anregen und begünstigen, so daß dem Innern der Haut die verloren gegangenen Thonerde-Verbindungen mit dem Eiweiß des Eigelb, oder die Thonerde-Verbindungen mit den Kleberbestandtheilen des Mehles zugeführt werden; denn diese allein waren es, welche dem Leder im gegebenen Falle entführt wurden.

Es können nämlich dem „alaungaren Leder" wohl diese mechanisch eingelagerten, demselben die „satte Gare" gebenden Körper entzogen werden; das der Haut die „Gerbung gebende Moment", nämlich die durch den Prozeß des Gerbens chemisch umgewandelten Eiweißkörper der Haut, aber verbleibt dem fertig gegerbten Leder.

Ein hierher gehörender interessanter Versuch läßt sich mit der alaungar gemachten Haut, oder mit dem durch Alaun- und Kochsalzlösung geronnenen Eiweiß derart machen, daß man ein gegerbtes Hautstück, oder das durch Kochsalz und Alaun coagulirte Eiweiß, der Einwirkung der Essig- oder Buttersäure aussetzt. Es verhalten sich hierbei die chemisch umgewandelten Eiweißkörper ganz indifferent.

Die letzte Operation, die der Gerber mit dem fertig gegerbten „alaungaren Leder" vorzunehmen hat, ist die des „Stollens", nämlich des mechanischen Trennens der während des Auftrocknens zusammengebackenen inneren Gefüge der Haut. Diese Arbeit wird mit der Haut im angefeuchteten Zustande vorgenommen, um die bei völliger Trockenheit zerbrechlichen Hautgebilde nachgiebig zu machen; so giebt er dem Leder auf mechanische Weise den „guten Zug".

Ist dies geschehen, so entfernt der Arbeiter anhaftende Theile des Unterlagsgewebes entweder durch Abnahme derselben vermittelst scharf schneidender Instrumente, oder durch das Abschleifen und Glätten der Aasseite mit der Dollirmaschine.

Alle anderen Arbeiten zum Zweck weiterer Appretur,

des Glacirens so wie des Färbens weißgar gemachter Leder haben mit den Vorgängen, mit denen wir uns hier beschäftigen, nichts gemein.

Man hatte vielfach darauf Bedacht genommen, statt des Alauns „Salze der Schwermetalle" bei der Herstellung von Leder in Anwendung zu bringen, und waren es die gerbenden Eigenschaften der Eisenoxyd- und Chromoxydsalze, welche am meisten hierzu berechtigt erschienen. Allein nach dem Auftrocknen der mit diesen behandelten Haut bildeten sie ein plattes, schlechtes, narbenbrüchiges Leder selbst dann noch, wenn die Gerbflüssigkeit möglichst wenig oder keine freie Säure enthielt. Wird nun die salzsaure Lösung des Oxyds vor dem Gerben allmählich mit so viel Soda oder Aetznatron, als sie verträgt, ohne bleibenden Niederschlag zu bilden, versetzt, so hat man den doppelten Vortheil, daß die Verbindung des Oxyds auf diese Art leichter und reichlicher ihre Hydrate in die Haut ablagert, und die saure Reaction auf die Haut gehoben ist. Allein selbst das so geschaffene Fabrikat entspricht nicht den Anforderungen guter weißgar gemachter Leder; es bleibt stets „platt und hungrig." Die Eiweißkörper in der Haut sind allerdings chemisch umgewandelt, allein es fehlen die „aufpolsternden Momente", wie wir sie bei der Alaungerbung in den Thonerdehydraten und den Verbindungen derselben kennen gelernt haben.

Diese Metalloxyde in unlösliche Verbindungen übergeführt, lassen sich, wie die Thonerdeverbindungen, in die Haut einlagern. Knapp theilt uns darüber in seiner Brochüre „Natur und Wesen der Gerberei" Folgendes mit: „Unter allen Verbindungen der in Rede stehenden Metalloxyde erscheinen zu diesem Zwecke keine geeigneter, als die mit fetten Säuren, also die Thonerde-, Eisen- und Chrom-

berührt. Wird diese Mischung durch Fließpapier abfiltrirt, so bleibt die Metall-Seifen-Verbindung im Filtrum. Diesem so geklärten Filtrat Tanninlösung zugesetzt, reagirt die letztere sofort und scheidet als dicken, voluminösen Niederschlag die sich chemisch zur unlöslichen Masse mit dem Tannin verbundene leimgebende Substanz aus. Es ist hierin der deutlichste Beweis zu finden, daß bei dieser Art der Lederbereitung nur die Eiweißkörper, nicht aber auch die leimgebende Substanz während des Verlaufes des Gerbeprozesses in Mitleidenschaft gezogen wurde.

Wird Stearinsäure in Aether oder Weingeist gelöst und dann mit der reingemachten Blöße in Berührung gebracht, so giebt dies ein sehr geschmeidiges und zügiges Leder von blendend weißer Farbe und einem ganz besonders schönen, glänzenden Narben. Hier drang die weingeistige Stearinlösung rasch in die reingemachte Blöße. Der Weingeist verwandelte die in der Haut eingelagerten Eiweißkörper chemisch, er coagulirte dieselben und ließ den bis dahin in Lösung gehaltenen Stearin sich in der Haut um die übrigen, unveränderten Hautgebilde absetzen.

Wir haben jetzt noch die Vorgänge der Gerbmethode zu besprechen, bei denen Mineralsalze unter Hinzuziehung tanninhaltiger Brühen in Anwendung gebracht werden.

Nach Newton's „Weiß-Lohgerberei" soll die Methode dieser Lederbereitung den Zweck haben, die Operation selbst zu beschleunigen, die Fabrikationskosten zu verringern und gleichzeitig ein Leder von vorzüglicher Güte zu liefern. Um dies zu erreichen, mischt man folgende Substanzen mit einer zu ihrer Auflösung hinreichenden Menge Wasser: nämlich einmal, dem Gewicht nach, 2 Theile Alaun und 1 Theil Kochsalz für sich; dann in einem anderen Gefäße 2 Theile

schwefelsaure Thonerde, wie solche im Handel vorkommt, und 1 Theil Kochsalz; und in einem dritten löst man 10 Theile Catechu in heißem Wasser. Jetzt nimmt man von der ersten Mischung $^1/_5$, von der zweitgenannten $^1/_4$, mischt diese beiden entnommenen Portionen durcheinander und setzt unter Zufügung größerer Wassermengen $^1/_{10}$ der Catechu-Lösung hinzu. Diese Flüssigkeit wird auf 25 Grad R. erwärmt, und hinein kommen die zu gerbenden Blößen und werden darin, bis sie gleichmäßig abgefärbt sind, in steter Bewegung gehalten. Ist dies geschehen, so setzt man nochmals in gleichen Mengen von den drei Mischungen der Gerbbrühe zu. Neues Erwärmen und nochmalige Bewegung erfolgt. Das zu gerbende Fell erscheint, der Brühe entnommen, jetzt voll aufgegangen, hat guten Griff und ein volles Anfühlen; der Narben desselben erscheint stark gekraust und das Fell im Ganzen gut abgefärbt. Nun wird der übrig gebliebene Rest der zuerst angestellten Lösungen gleichmäßig, in gleichen Zeitmaßen, der Gerbbrühe, stets unter Anwendung von Wärme zugesetzt, bis das Fell in 10—14 Tagen vollständig durchdrungen ist und als „gares Leder" einen gleichmäßig durchgerbten Schnitt zeigt.

Was ging in dem zu gerbenden Felle vor? Konnte das so geschaffene Fabrikat wohl ein vorzügliches genannt werden? — Diese Fragen wollen wir jetzt erörtern.

Unter Anwendung von stark diluirter Alaun- und Kochsalzlösung, sehr verdünnter schwefelsaurer Thonerde- und Kochsalzlösung und noch schwächerer Catechulösung konnten nur die Eiweißkörper der Haut in Mitleidenschaft bei dem Beginne des Gerbeprozesses gezogen werden. Sie coagulirten allmählich in der zu gerbenden Haut. Unter Zusatz größerer Dosen schwefelsaurer Thonerde bewirkte die saure Reaction der angewärmten Flüssigkeit, daß ein Aufquellen der Haut in hohem Grade vor sich ging. Neue Zusätze von Catechu,

neue Gaben von Kochsalz und Alaun schwächten diese Wirkung ab und gerbten das Fell. An Güte hatte dasselbe nichts gewonnen, denn nur die Eiweißkörper der zu gerbenden Haut waren naturgemäß, d. h. nach den Grundsätzen der Alaungerberei, behandelt, wogegen freie Säuren der nichts weniger wie chemisch reinen schwefelsauren Thonerde das so behandelte Fell sehr oft in seinen Grundfesten zerstören mußten.

Das Fabrikat, ein Bastard zwischen Alaun- und Lohgerberei, entsprach der Gerbmethode und ist mit derselben, vom consumirenden Publikum längst als untauglich anerkannt, vom Markt verschwunden.

Mittelst gährender Proteïnkörper tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien auch auf die leimgebenden Gebilde alaungar zu machender Häute durch ein gemischtes Verfahren der Loh- und Weiß-Gerberei gleichzeitig einwirken zu wollen, um so die leimgebende Substanz während des Gerbeprozesses ebenfalls für die Wirkung der Gerbsäure empfänglich zu machen, gelingt nur annähernd und schafft ein Fabrikat, welches der Eigenschaften gut erlohgarer Leder entbehrt, dagegen alle Uebelstände alaungar gemachter Fabrikate in sich trägt. Es tritt hier derselbe Fall ein, den wir unter alleiniger Anwendung proteïnhaltiger Gerbstoffe kennen gelernt, nämlich daß ein Einwirken auf die leimgebende Substanz nur in so weit sich vollziehen läßt, als die für die chemische Umwandlung der leimgebenden Substanz durch den Gerbeprozeß den Weg bildenden Eiweißkörper in Lösung erhalten bleiben. Tritt ein Coaguliren der letzteren ein, so stellen die in dieser Form auftretenden Eiweißkörper sich hier hindernd in den Weg; je rascher das Coaguliren der Eiweißkörper entsteht und je unlöslicher es ist, um so weniger wird ein Einwirken auf die leimgebende Substanz zu erzielen sein.

Hierher gehörende Versuche, wo die mit Alaun oder die mit Carbolsäure behandelte Haut den Einwirkungen der Essigsäure oder der Buttersäure ausgesetzt wird, bestätigen dies.

Wird in der Weißgerberei ein Zusatz von süßer „Lohbrühe" oder „Catechulösung" dem alaungar zu machenden Felle gegeben, so geschieht dies nur, um dasselbe damit zu färben. Besseres Gerben der für diese Gerbstoffe empfänglichen Hautgebilde findet hierbei nicht statt.

Der Jahresbericht des chemischen Laboratoriums der Wiener Oberrealschule zu Wien brachte im Jahre 1863 eine Besprechung der Phenyl- und Pikrinsäure-Gerberei von Kletzinsky, und wollen wir auch hier derselben Erwähnung thun, trotzdem sie im praktischen Leben wenig Anwendung gefunden.

Die Pikrinsäure besitzt wie das Phenyloxydhydrat, dessen Nitrokörper sie ist, das Vermögen, die enthaarte Blöße in Leder umzuwandeln, jedoch coaguliren hierbei nur die Eiweißkörper der Haut; die leimgebende Substanz derselben bleibt unberührt, da Pikrinsäure wie Carbolsäure weder die Fähigkeit besitzen, die leimgebende Substanz zu lösen, noch die gelöste leimgebende Substanz zu fällen.

Findet die Pikrinsäure ihrer stark färbenden Eigenschaft wegen bei der Gerberei Verwendung, so schaffen geringe Dosen Carbolsäure, der Nahrung der alaungar zu machenden Haut zweckentsprechend zugesetzt, ein volles und dabei sich überaus kräftig anzufühlendes Fabrikat.

Zum Schluß wollen wir hier noch ein Verfahren näher beleuchten, welches in wissenschaftlicher Beziehung der Weißgerberei zugehört, aber ein Fabrikat schafft, das als Mischling zwischen den Produkten der Weißgerberei und dem Fettgar-Leder gelten kann.

Es ist dies die Bereitungsweise des sogenannten „Crown-Leders", welches, nach den Vorschriften des Erfinders angefertigt, als ein sehr geschmeidiges und dabei haltbares Riemen- und Bindeleder gilt.

Die gekälkte und reingemachte Blöße wird ihrer Epidermis beraubt und nun, etwas abgetrocknet, mit einem Gemisch von Gerstenmehl, Rindsgehirn, Kochsalz oder Salpeter, Milch, Butter und thierischem Fett bestrichen. Man knetet demnach 26 Gewichtstheile Mehl mit 23 Theilen Gehirn und 28 Theilen Pferdefett und überschüttet dieses Gemenge mit 4 Theilen Butter, 12 Theilen Milch und 17 Theilen Kochsalz oder Salpeter. Das Ganze wird zu einem Brei gemengt und die zu gerbende Haut damit zum Oeftern bestrichen und gehörig gewalkt.

Trotz des seltsam klingenden Receptes, welches u. A. ungesalzene Butter und süße Milch als unbedingte Nothwendigkeit des Gelingens hinstellt, bildet die säuernde Milch mit den Proteinkörpern des Mehles Essigsäure, und diese läßt, wie wir dies früher kennen gelernt, die Chlorwasserstoffsäure oder die Salpetersäure zu den Eiweißkörpern der Haut treten und verbindet sich mit denselben chemisch, die letztere gerbend. Das der Mischung beigegebene Fett lagert sich während des Gerbens durch das Walken in die Haut, umhüllt die elastischen Stränge derselben und schafft so ein überaus zähes, filziges, sehr abfettendes Leder von ranzigem Geruch und gelber Farbe, aber starker Dauer.

Wir sind jetzt zu der Grenze gekommen, wo die Bereitung von Leder das Gebiet der Gerberei verläßt, um an der Hand der Färberei weiter geführt zu werden; den Uebergang zwischen beiden Methoden, die Fettgerbung, werden wir später besprechen. Wir wollen aber, ehe wir

von der Gerberei Abschied nehmen, das bis jetzt Gefundene in Folgendem nochmals uns vergegenwärtigen:

Die Vorgänge des eigentlichen Gerbeprozesses in ihrem chemischen Verhalten basiren darauf, daß die in der Haut eingelagerten Eiweißkörper unter allen Umständen, die leimgebende Substanz aber erst dann, wenn dieselbe während des Gerbeprozesses dazu vorbereitet worden war, unter dem Einfluß gewisser Stoffe sich chemisch umwandeln, und nur die indifferenten Zellenwandungen, sowie die elastischen Gewebe des groben Fasernetzes der eigentlichen Lederhaut stets chemisch unberührt bleiben.

Je inniger die genannten chemischen Verbindungen stattgefunden, also je mehr außer den Eiweißkörpern auch die leimgebende Substanz der Haut durch den Gerbstoff in Mitleidenschaft gezogen worden, um so dauerhafter ist diese Verbindung im Innern, um so starrer in ihrer äußeren Form, und um so haltbarer das Leder. Die so gegerbte rohe Haut läßt sich nicht in einen Zustand, der dem des Ungegerbtseins gleicht, zurückführen, und ist es nicht möglich, aus derselben durch zweckentsprechende Behandlung Leim zu sieden.

Das Sohlleder erreicht in seiner vollendet guten Gerbung diesen Höhepunkt des Gegerbtseins.

Blieb die leimgebende Substanz während des Gerbeprozesses mehr oder weniger unberührt, so ging dem entsprechend auch nur die chemische Verbindung zwischen der gelösten leimgebenden Substanz und dem Gerbestoff vor sich. Je weniger dies geschehen, je mehr kann die „leimgebende Substanz" aus dem gegerbten Leder ausgeschieden werden.

Lohgares Oberleder bekundet dies.

Konnte während des Gerbeprozesses nur ein Gerinnen der Eiweißkörper eintreten, so wurden dieselben allein chemisch umgewandelt. Die leimgebende Substanz läßt sich dann mit leichter Mühe in kochendem Wasser aus dem gegerbten Leder zu Leim versieden, selbst durch vegetabilische Säuren darin lösen und im Filtrat durch Gerbsäure ausscheiden.

Die Fabrikate der Weißgerberei bestätigen dies.

Ging das Gerinnen der in der rohen Haut eingelagerten Eiweißkörper unter Entziehung großer Wassermassen vor sich, und erhärtete die so geschaffene Eiweißverbindung beim Trocknen zu einer rauhen, krystallinischen Masse, so zeigt sich das Fell, fertig gegerbt, als zusammengeschrumpft, platt und hart.

Die Producte der Mineralgerbung sprechen dafür.

Umgekehrt aber giebt das Gerinnen stark aufgequollener Eiweißkörper, wenn diese während des Auftrocknens voluminös, weich, schmiegsam und amorph verbleiben, dem fertigen Fabrikat ein üppiges, volles Anfühlen.

Die Kidfelle, die Glacéleder liefern den Beweis.

Je schwächer nun die Natur dieser chemischen Eiweißverbindung ist, um so leichter wird dieselbe in der gegerbten Haut zerstört werden können; je geringer die Masse des coagulirten Eiweiß sich in der gegerbten Haut vorfindet, desto weniger wird das fertige Fabrikat ein für den Consum brauchbares Leder genannt werden können, und um so leichter wird die so gegerbte Haut, ihrem Aeußern nach, als ungegerbt erscheinen.

Als physikalisches Moment des Gerbeprozesses sind die als Endosmose und Exosmose aufzufassenden Vorgänge zu vermerken.

Ohne Austausch der Flüssigkeiten durch Zellenmembran

kann der Prozeß des Gerbens in der rohen Haut nicht vor sich gehen.

Endosmose und Exosmose bewirken allein das Einbringen des Gerbstoffes in die zu gerbende Haut;

Endosmose und Exosmose ermöglichen allein die chemische Veränderung der durch den Gerbstoff umzuwandelnden Hautgebilde;

Endosmose und Exosmose allein lassen den Gerbstoff den indifferenten Fasern und Zellenwandungen des groben Maschennetzes der eigentlichen Lederhaut zuströmen, denselben sich dort mechanisch absetzen, und bewirken, daß dem eigentlichen Gerbeprozeß fernerstehende Körper sich in die zu gerbende Haut einlagern oder äußerlich mechanisch anheften: der Vorgang, welcher die größere oder geringere Gewichtszunahme des Fabrikats bedingt.

Die Sämischgarleder-Bereitung.

Die hierher gehörigen Fabrikate werden in ihrer Vollkommenheit als „sämischgares Leder" durch das mechanische Anheften chemischer Umsetzungsprodukte animalischer Fette auf die indifferenten Fasern der eigentlichen Lederhaut erzeugt.

Wenn auch die verschiedenen Fabrikate der „Sämischgarleder-Bereitung" in ihrem äußeren Auftreten von einander abweichen, so geschieht es doch nicht in einem solchen Grade, wie wir dies bei den Produkten der Gerberei kennen gelernt haben. Der Unterschied besteht ein Mal nur in der größeren Feinheit oder größeren Derbheit des zu verarbeitenden Materials, das andere Mal aber in der etwas von einander abweichenden Behandlungsweise des gleichartigen Materials.

Das äußere Ansehen des „sämischgaren Leders" ist das einer filzigen, tuchähnlichen, weichen Masse, im natürlichen Zustande von hellgelber Farbe. Wird dieses Leder durchbohrt oder gewaltsam auseinander gerissen, so sperren sich dem Beschauer die Stränge des elastischen Gewebes der eigentlichen Lederhaut entgegen und geben dem Risse ein überaus faseriges und wolliges Aussehen. Weichen Anfühlens, dehnbar ohne elastisch zu sein, eignet es sich vorzüglich zur Anfertigung von Sachen, bei welchen solche

Eigenschaften geschätzt werden. Das „sämischgare Leder" nimmt Feuchtigkeiten leicht auf. Seine schwammige Textur ist durchaus nicht wasserdicht, büßt aber, noch so oft und vollständig durchnäßt, trotzdem nichts von seinen Eigenschaften ein. Sollte es nach dem Auftrocknen das Anfühlen scharf getrockneter Leinwand annehmen, so genügt einfaches Reiben, um es wieder weich zu machen; sollte durch längeren Gebrauch dem sämischgaren Leder der weiche Griff genommen sein, so erhält es durch Walken mit „Weißbrühe" und nachheriges Auswaschen seine ursprünglichen Eigenschaften zurück.

Das sämischgare Leder besitzt eine ungemein große Widerstandsfähigkeit gegen Reagentien. Längere Zeit in Wasser gekocht, liefert es nur Spuren von Leim und behält nach dem Trocknen seine faserige Geschmeidigkeit beinahe unverändert, nur daß es etwas narbenbrüchiger wird, wenn es eben mit dem Narben bereitet worden war. Der Grund liegt darin, daß der physiologische Bau der Epidermis ein anderer ist, als der der eigentlichen Lederhaut. Säuren schwellen es gar nicht; Aetzkali-Lauge vermag es, wenn man es nicht bis zur völligen Auflösung mit ihnen behandelt, wohl spröder zu machen, aber aus demselben nicht die geringste Spur von Fett auszuscheiden. Trotzdem dieses Leder unter Anwendung des Fettes bereitet wurde, besitzt es im fertigen Zustande durchaus nichts Fettiges.

Um der Haut die Eigenschaften, die wir so eben kennen gelernt, zu geben, müssen vor allen Dingen die Eiweißkörper derselben stark angegriffen werden. Man übergab deshalb die rohe Haut den Einwirkungen schon gebrauchter und dadurch mit den Produkten fauliger Gährung geschwängerter Kalkbrühe; in dieser wurden die Eiweißkörper unter allmählichem Zusatze kleiner Dosen frischen Kalks der Art gelöst und zum Theil entzogen, daß der Sitz der Haare sich lockerte und auch

diese entfernt werden konnten. Ist dies geschehen, so wird die enthaarte Blöße neuerdings frischem Kalkhydrat übergeben: ihre Eiweißkörper sollen noch mehr der Haut entzogen werden; und hierin verbleibt dieselbe längere oder kürzere Zeit, je nachdem das fertige Fabrikat in seiner Textur sich loser oder fester zeigen soll. Bei dem Felle, welches später noch den Narben trägt, vermindert sich die Zeitdauer der zuletzt genannten Operation.

Das Fell hingegen, welches sich, wie es in der Regel geschieht, als fertiges Fabrikat ohne Narben präsentiren soll, wird öfter in starkes, frisches Kalkhydrat gelegt und verbleibt dort so lange, bis der Narben sich leicht mit der darunter liegenden Rete malpighii-Schicht von der eigentlichen Lederhaut abstoßen läßt. Wir wissen, daß aus dem so behandelten Felle die mechanisch eingelagerten Kalktheile durch Wässern, Schaben und Streichen entfernt werden, und hier ist der Ort, wo die Behandlungsweise der rein gemachten Blöße eine Modification erleidet, je nachdem das fertige Fabrikat eine losere, schwammigere, oder festere, in sich geschlossenere Textur annehmen oder behalten soll.

Wird, wie im ersteren Falle, von dem fertigen sämischgaren Leder ein überaus hoher Grad von „Weichheit und Zügigkeit" verlangt, so wird, um dies zu erreichen, die reingemachte Blöße Beizen übergeben, welche es ermöglichen. Dieser Fall tritt ein bei sämmtlichen „sämischgaren Ledern", die zu der Kategorie der sogenannten „Waschleder" zählen. Hier müssen die inneren Gefüge der Haut vollkommen sich lockern. Die reingemachte Blöße wird in durch Mehl oder Kleie angesäuertes Wasser gelegt und verbleibt dort bei lauwarmer Temperatur längere Zeit. Die Blöße beginnt zu schwellen, ihre Eiweißkörper unterliegen der Einwirkung der in der Flüssigkeit sich bildenden Essigsäure; der leimgebenden Substanz widerfährt ein Gleiches,

sie fängt an sich zu lösen. Ist dies geschehen, ist das Aufquellen in gehörigem Grade vor sich gegangen, so wird das so behandelte Fell den Einwirkungen der Essigsäure enthoben, von Neuem mit klarem Wasser unter Stampfen und Stoßen ausgewaschen und dann durch Ausringen auf dem Windstocke seines Wassergehaltes beraubt.

Soll der zweite Fall eintreten, daß das fertige „sämischgare Leder" eine festere, in sich geschlossenere Textur behalten soll, so fällt die Operation des Anfäuerns und Schwellens der reingemachten Blöße fort. Dies ist der Fall bei solchen Ledern, welche zur Kategorie der „Büffelleder" zählen.

In beiden Fällen beginnt jetzt erst der eigentliche Vorgang des Färbens, nämlich das Garmachen der Haut. Die zum großen Theil von ihrem Wassergehalt befreite Blöße wird mit „Fett" bestrichen, packetartig zusammengefaltet und der Einwirkung der Walke unterworfen.

Es soll das in der Blöße zurückgebliebene Wasser sich mit dem gelösten Eiweiß der Haut vollends aus derselben entfernen; Gleiches soll mit der gelösten oder in Lösung begriffenen leimgebenden Substanz geschehen, dafür aber im gleichen Grade das Fett in die Haut dringen.

Verbleiben hierbei Eiweißkörper der Haut, so muß mit ihnen ein ähnlicher Vorgang vor sich gehen, wie wir solchen bei der Fettgarleder-Bereitung kennen lernen werden; jedoch das Charakteristische der Sämischgarleder-Bereitung besteht eben darin, daß sich die Oxydationsprodukte des Fettes nur mit den allein übrig gebliebenen indifferenten Fasern und groben Zellenwandungen der eigentlichen Lederhaut mechanisch verbinden sollen.

Um den Zweck der Oxydation des Fettes auf die Hautfaser möglichst vollständig zu erreichen, wird die Haut zum

Oefteren der Walke entnommen, gelüftet, ausgerungen und von Neuem gefettet und wieder gewalkt.

Man erkennt an einem senfartigen Geruche, der an die Stelle des Fleischgeruches tritt, ob die Felle hinreichend Fett aufgenommen haben.

Jetzt läßt man die Oberfläche der Haut vollständig abtrocknen, bis die letztere, um sich eines technischen Ausdruckes zu bedienen, „anrauscht".

Es soll nur Fett, nicht aber sollen Wassermengen in der Haut verbleiben; denn Letzteres hätte zur Folge, daß der nun eintretende höhere „Oxydations-Prozeß des Fettes" in zu rascher Weise und unter allzu großer Wärmeentwickelung in der Haut vor sich gehen würde, wodurch die letztere Gefahr liefe, sich zu schwärzen, zu erhärten, ja vollständig zu verderben.

Durch das bis jetzt befolgte Verfahren des wiederholten Walkens und Ablüftens, des Ausringens und Einfettens wurde der Haut Fett zugeführt. Sie sog dasselbe um so begieriger auf, als ihre Capillar-Gefäße sich ihrer wässerigen Flüssigkeit allmählich entleerten. Mit letzterer schwanden die „Eiweißkörper" der Haut; gleichfalls verlor die „leimgebende Substanz" vollends die Eigenschaft, beim Sieden sich in Leim zu verwandeln.

Wir finden in dem fertig gegerbten „sämischgaren Leder" nur Spuren von Leim; wohl aber ist derselbe in größeren Dosen in dem aus der Haut gewaltsam ausgepreßten Fette, in dem sogenannten „Mölon", nachzuweisen.

Das Fett war aber nicht allein der Haut zugeführt, es hatte dasselbe durch Absorbiren des Sauerstoffs der Luft bereits in etwas oxydirt; jedoch mit einem großen Theile desselben war nur ein mechanisches Einlagern in den Zwischenräumen der übrig gebliebenen Hautgebilde vor sich gegangen.

Es ist deshalb die Aufgabe der nun folgenden Opera-

tion, dieſe Fetttheile ferner in der Haut oxydiren zu laſſen und ſo ein Anheften der ſich bildenden Oxydations-Produkte an die Hautfaſer zu ermöglichen. Es ſoll derſelbe Fall hier eintreten, den der Türkiſchrothfärber mit ſeiner Baumwolle vornimmt. Nachdem das zu färbende Baumwollengarn das ſogenannte Kothbad, eine Emulſion aus Waſſer, Pottaſche, Schafmiſt und Olivenöl, paſſirt hat, wird es den Wirkungen des Hauptbades, einer Miſchung von Olivenöl, Waſſer und Pottaſche, dem ſogenannten Weißbad ausgeſetzt. Durch den „thieriſchen Schleim des Schafmiſtes" wurde die Pflanzenfaſer „animaliſirt", d. h. empfänglich gemacht, die Oxydationsprodukte des Oeles an derſelben ſich anheften zu laſſen. Dieſer thieriſche Schleim wirkte ferner als Ferment und ließ das Oel unter Zutritt der Luft auf die Pflanzenfaſer oxydiren.

Ein gleicher Vorgang ſoll mit der ſämiſchgar zu machenden Haut vor ſich gehen. Die Momente hierzu ſind gegeben: ein Mal in dem groben Faſernetz indifferenter Gebilde der eigentlichen Lederhaut, ferner in den in der Haut noch einlagernden wenigen Eiweißkörpern und der in Löſung begriffenen leimgebenden Subſtanz, endlich in dem der Haut zugeführten Fett. Die groben Stränge indifferenter Gebilde repräſentiren die Pflanzenfaſern der Baumwolle; ein Animaliſiren derſelben iſt jedoch hier nicht nöthig, indem die zum Theil zerſtörten Eiweißkörper und die in Löſung begriffene leimgebende Subſtanz das Ferment abgeben, um das Fett mit dem Sauerſtoff der Luft einer höheren Oxydationsſtufe zuzuführen und die Produkte dieſer Oxydation auf die Hautfaſer ſich anheften zu laſſen.

Wo dieſes Ferment fehlt, geht die höhere Oxydation des Fettes nur unvollkommen und langſam vor ſich; die bis dahin entſtandenen Oxydationsprodukte laſſen ſich ſammt dem noch unoxydirten Fett mit leichter Mühe von dem Stoffe,

an dem sie hängen, abwaschen. Beide lösen sich in Pottaschbädern und geben, durch Schwefelsäure wieder ausgeschieden, eine braune, kleisterartige Masse, die mit dem auf gleiche Weise aus der sämischgar gemachten Haut gewonnenen „Degras" nichts gemein hat.

Interessant sind folgende hierher passende Versuche: Nimmt man Flachsgespinnste, Werg oder Leinwand und durchtränkt diese Stoffe mit Thran, so wird derselbe im reichsten Maße sich an die Pflanzenfaser anhängen. Bei erhöhter Temperatur der Luft und dem Lichte ausgesetzt, oxydirt derselbe und wird dickflüssig, syrupartig. In dieser Form umhüllt der Thran die nicht animalisirte Pflanzenfaser. Derselbe verdickt sich noch mehr und giebt schließlich eine harzähnliche, klebrige Masse, die sich durch Pottaschbäder vollständig von der Pflanzenfaser entfernen läßt.

Wird die so gewonnene Emulsion mit Schwefelsäure behandelt, so scheidet sich das Fett aus derselben als eine braune, wasserhaltige, schmierige und doch nicht fadenziehende Masse aus, die unter Zusatz von flüssigem Fett sich leicht löst und darin vertheilt.

Die Oxydations-Produkte des Thranes, welche bei der Sämischgarleder-Bereitung der Haut verblieben und sich in gutem Degras nicht vorfinden sollen, wurden in dem eben beschriebenen Falle nicht auf die Pflanzenfaser befestigt, es fehlte derselben die sie animalisirende Substanz; sie verseiften mit dem übrigen Thran durch Pottaschbäder und schieden sich durch Schwefelsäure aus ihrer Emulsion aus.

Ein zweiter hierher gehöriger Versuch ist folgender:

Wird lohgares Oberleder mit Thran getränkt, so schwitzt derselbe mit der Zeit aus demselben hervor und setzt sich zum großen Leidwesen des Gerbers vollständig wahrnehmbar, harzähnlich auf das Aeußere so behandelter Leder.

Nimmt man z. B. dickes Fahlleder und bestreicht die

Fleischseite desselben stark mit Thran, so hat man ein stark gefettetes, lohgares Stück Leder. Setzt man nun die Narbenseite den Sonnenstrahlen aus, so quillt allmählich der der Aasseite gegebene Thran aus der Narbenseite hervor; er wird dort, wie jeder Praktiker erfahren, in oft sehr unliebsamer Weise, trotz der uns bekannten Versichernng des Gegentheils*), für die Wahrnehmung sichtbar und verdickt sich allmählich zu firnißartiger Consistenz.

Licht, Luft und Wärme ließen denselben dorthin austreten, wo die Bedingungen zu seiner Oxydation vorhanden waren. Aber es fehlte dem lohgaren Leder das Ferment, nämlich der animalische Schleim in Gährung begriffener, sich zersetzender Proteïnstoffe, um den Thran hier in seiner höheren Oxydationsstufe auf die Hautfaser anzuheften und darauf festzuhalten.

Deshalb läßt sich das so geschaffene Oxydations-Produkt mit Pottasche von seinem Sitze entfernen und giebt, mit Schwefelsäure ausgeschieden, ein braunes, schmieriges Fett, aber nie Degras.

Zum Fetten der sämischgar zu machenden Leder bedient man sich vorzugsweise des Thranes, jedoch soll, nach der Encyclopädie Roret, Chamoiseur, Paris 1841, eine Composition von Roßfett mit Rüböl untermischt denselben ersetzen. Cederwachholderbeeröl soll ebenfalls volle Beachtung verdienen, indem seine flüchtigen säuerstofffreien Oele rascher als Thran oxydiren und außerdem durch Hinzutreten von Alkalien unlösliche und doch schmiegsame, fest auf die Hautfaser anhaftende Harzseifen bilden. Man vergleiche Dr. Chr. H. Schmidt „Neuer Schauplatz der Künste und Handwerke". Weimar 1854.

Ist nun die Haut vermittelst des Walkens gleichmäßig

*) S. Seite 96.

durchfettet, hat sich das Fett durch das öftere Auslüften des gewalkten Felles bereits mit dem Sauerstoff der Luft in etwas verbunden, so ist es nöthig, daß dieser Oxydations-Prozeß noch in einem erhöhten Maße, als geschehen, mit dem in der Haut einlagernden Fette vor sich geht. Zu diesem Zwecke ist es erforderlich, daß die „angerauschte" Haut, zusammengefaltet und zu größeren Haufen übereinander geschichtet, einige Zeit sich selbst überlassen bleibt. Hier beginnt unter großer Wärme-Entwickelung ein neuer Oxydations-Prozeß, welcher die Substanz des Thranes zu einer höheren Säuerungsstufe des Fettes führt, hierbei die Natur der leimgebenden Substanz vollständig zerstört, den übrig gebliebenen Strängen indifferenter Gebilde die ihnen eigenthümliche goldgelbe Farbe giebt und die Umsetzungsprodukte der Substanz des Thranes bei ihrem Entstehen sofort auf die Hautfaser sich festsetzen läßt. Mit andern Worten: die sämischgar zu machende Haut wird „in der Brut gefärbt".

Das letztere Verfahren schafft nicht nur die Produkte höherer Oxydation, erhöht nicht nur die Festigkeit der Verbindung derselben mit der indifferenten Faser der Haut, sondern giebt dem fertigen Fabrikate jenen Grad von Geschmeidigkeit, jenes tuchartige und doch volle Anfühlen, welches als eine der nöthigsten Eigenschaften guter „sämischgarer Waschleder" angesehen wird.

Bei den „sämischgaren Büffelledern", welche eine geschlossene Textur, ein derbes, strammes Anfühlen haben sollen, vermeidet man demnach diese Operation des in der Brutfärbens ganz.

So lange, wie eine Sauerstoff-Verbindung mit dem in der Haut eingelagerten Fette vor sich geht, saugt die Haut den ersteren begierig auf und erhitzt sich dadurch. Die grobe Faser der eigentlichen Lederhaut ist, wie uns Figur 10 vergegenwärtigt, bis in die Unendlichkeit in sich zertheilt, ge-

ſpalten und auseinander gedreht. Figur 10 iſt ein mit bloßem Auge nur eben ſichtbares Theilchen einer ſolchen Faſer. Das grobe Maſchennetz liegt in der „ſämiſchgaren Haut", nur

Fig. 10.

durch ſich ſelbſt in ſeiner bis in's Unendliche verſchlungenen und verfilzten Maſſe zuſammenhängend und zuſammenhaltend,

und bietet in seinen aufgedrehten Strängen, in seinen Zellenwandungen, deren Zahl Milliarden beträgt, eine ungeheure Oberfläche dar. Diese sonst so indifferenten Gewebe der eigentlichen Lederhaut entwickeln hier in ihrer nichts weniger wie geschlossenen Form eine in hohem Grade katalytische Eigenschaft, d. h. sie veranlassen die Verwandtschaft zwischen zwei andern Körpern, im gegebenen Falle mit dem Fett und dem Sauerstoff der Luft, ohne sich selbst mit der dadurch entstehenden Verbindung chemisch zu vereinigen.

Analoge Fälle beobachten wir in der Chemie öfter. Wir erinnern nur beispielsweise daran, daß Platina im feinzertheilten Zustande als Platinschwamm Verwandtschaft zwischen Wasserstoff und Sauerstoff hervorruft und diese unter heftigem Erhitzen sich zu Wasser verbinden lassen, ohne sich selbst dabei chemisch zu verändern.

Bei der Fabrikation sämischgarer Leder muß dieses Erhitzen geregelt werden. Es ist die erste Aufgabe des Arbeiters, hier Sorge zu tragen, daß die sich so bildende Wärme der in der Brut sich färbenden Haut nicht schadet. Er lüftet deshalb öfter den Haufen, wirft die aufeinander geschichteten Felle auseinander und läßt sie abkühlen, um sie von Neuem aufzuschichten, damit sie sich wieder erwärmen.

Mit dieser Operation wird so lange fortgefahren, bis kein Erwärmen mehr vor sich geht; dann ist der Oxydations-Prozeß vollendet und die Haut „sämischgar."

Wir bemerkten oben, daß bei schwereren, sämischgar zu machenden Häuten, nämlich solchen, die zur Kategorie der „Büffelleder" gehören, die Operation des „in der Brut Färbens" wegfällt. Der Grund liegt darin, daß solche Häute durch ihre geschlossenere Textur sich zu sehr und zu unregelmäßig dabei erhitzen würden. Und dennoch muß der vorhin beschriebene Oxydations-Prozeß des Fettes in der Haut vor sich gehen. Deshalb werden diese Häute einzeln

in einen Raum gehängt, den man beliebig erwärmen kann. Die indifferente Hautfaser giebt auch hier das Moment der katalytischen Verwandtschaft ab, aber sie selbst schafft nicht durch Selbsterwärmung jenen hohen Temperatur-Grad, der zur Erzeugung einer höheren Oxydationsstufe des Fettes nöthig ist; dieser wird künstlich und nach dem Willen des Arbeiters der Haut von außen gegeben.

In einem erwärmten Raume bleibt die Haut bei zu- und abnehmender Temperatur so lange aufgehängt, bis nach Verlauf von einigen Tagen der nothwendige Oxydations-Prozeß des Fettes auch in ihr vor sich gegangen ist und die Produkte desselben die Maschen des Faserngewebes indifferenter Gewebe der eigentlichen Lederhaut fest damit überzogen haben. Hat die Haut diese Stufe der Vollendung erreicht, so ist sie dem Verderben durch Selbsterhitzung nicht mehr ausgesetzt; sie ist, gleich der „in der Brut gefärbten Haut", sämischgar, und es bedarf wie bei jener, zu ihrer Vollendung nur des Entfernens des überschüssigen, nicht auf der Hautfaser oxydirten Fettes und des vollständigen Reinigens der in ihrer Bearbeitung weit vorangeschrittenen sämischgaren Haut. Um das zu erreichen, wird dieselbe zuerst mit dem stumpfen Schlichtmond behandelt; das überflüssige Fett wird herausgestrichen und gleichzeitig werden, wo es sein muß, noch anhaftende Hautrückstände entfernt. Ist dies geschehen, so wird unter Anwendung von blutwarmen „Pottaschbädern" und unter „Ausringen der Haut" derselben ihr Fettgehalt vollends genommen. Statt der Pottasche kann man Soda unter Zusatz geringer Quantitäten Kalks in Anwendung bringen, wodurch das Entfetten der Haut sich noch schneller vollziehen soll; in beiden Fällen wird das überschüssige Fett einer seifenartigen Verbindung zugeführt, welche als eine Emulsion von vielem Fett

mit wenig alkalischer Lauge, unter dem Namen „Weißbrühe", der Haut entströmt.

Je weniger freies Fett im Verlauf dieser Operation der Haut verbleibt, desto mehr schwindet der alkalische Gehalt jener Lauge in den zum Auswaschen der Haut benutzten Bädern, weil eben der sämischgaren Haut wohl das freie Fett genommen, die anhaftenden Oxydations-Produkte des Fettes aber geschont werden sollen.

Das nun folgende Auftrocknen vollendet den mit der Haut bis dahin vorgenommenen Vorgang des „Sämischgarmachens". Man hat nur noch nöthig, derselben durch Reiben und Stollen den durch das Auftrocknen gegebenen rauhen Griff zu nehmen, ihre Flächen durch Dolliren abzuschleifen und schließlich, wo es verlangt wird, die so behandelte Außenseite an der Sonne zu bleichen. Beim Bleichen wird, nach Barreswil, in neuester Zeit das übermangansaure Kali in Anwendung gebracht. Die zu bleichende Haut gehörig damit durcharbeitet, erscheint durch das abgeschiedene Manganoxyd braun gefärbt, nimmt aber durch das Wegschwemmen des letzteren in einer Lösung von schwefeliger Säure sehr bald eine blendend weiße Farbe an. Vgl. Dingler's Polyt. Journ. 161, 312. Jede fernere Behandlungsweise dieses Fabrikats, wie z. B. das Färben u. dgl., gehört nicht mehr zur Herstellung desselben zu Leder.

Bei der Fabrikation sämischgarer Leder konnte nach Allem, was wir darüber kennen gelernt haben, ein „Gerben der rohen Haut" nicht vor sich gehen. Es wurden aus derselben die Gebilde entfernt, die sich hätten durch einen Gerbeprozeß chemisch umwandeln lassen können. Dann wurde die allein übrig gebliebene Masse indifferenter Zellenwandungen und grober Faserstränge der eigentlichen Lederhaut mit den Produkten einer höheren Oxydationsstufe animali-

schen Fettes mechanisch überzogen, gefärbt und so gegen ferneres Verderben geschützt.

Der durch die „Methode des Färbens" bei der Fabrikation sämischgarer Leder sich vollziehende chemische Prozeß betrifft nicht, wie es bei der „Methode des Gerbens" der Fall, die chemische Umwandlung von Hautgebilden zum Zwecke ihrer Erhaltung in der Haut; er berührt einzig und allein, in dieser Hinsicht, den Stoff, welcher zur Herstellung sämischgarer Leder benutzt wurde in der Art, daß derselbe einer höheren Oxydationsstufe zugeführt wird. Dieser Stoff, ein animalisches Fett, verbindet sich mit dem Sauerstoff der Luft und läßt die so gewonnene chemische Verbindung in ihren Oxydations-Produkten sich fest auf die Hautfaser anheften. Alles übrige nicht oxydirte Fett wurde durch einen zweiten chemischen Prozeß, den der Verseifung, der Haut entführt. Die sonst so indifferenten Gewebe elastischer Stränge und Zellenwandungen der eigentlichen Lederhaut vermitteln hierbei durch ihre katalytische Eigenschaft diese chemische Verbindung und sind durch ihre viel verzweigte, faserige Struktur wohl befähigt, auf ihrer Oberfläche die Produkte dieser chemischen Umwandlung sich mechanisch fest anheften zu lassen.

Fand bei der „Methode des Gerbens" ein Austausch der Flüssigkeiten durch Endosmose und Exosmose statt, so sind es bei der „Methode des Färbens", bei der Sämischgarleder-Bereitung, die Haargefäße, welche ein Einsaugen des Fettes, ein Nachdringen desselben in die sich von ihrer Flüssigkeit allmählich entleerende Haut, durch Capillarität bewerkstelligen.

Es sind dies in der That charakteristische Momente genug, um die Produkte der Sämischgarleder-Berei-

tung als nicht zu denen durch die „Methode des Gerbens" gewonnenen erscheinen zu lassen, wohl aber diese in ihrer Bereitungsweise der „Methode des Färbens" zuzuertheilen.

Wird, wie es bei der Fabrikation des Klavierhammer-Leders geschieht, die mit ihrer Epidermis sämischgar gemachte Haut den Einwirkungen tanninhaltiger Brühen unterworfen, so erfolgt dies nicht etwa der gerbenden Kraft des Tannins wegen, vielmehr dient derselbe hier gleichzeitig mit den andern färbenden Substanzen der Brühe als Farbestoff. Es kann von einem nachträglichen Gerben der „sämischgar gemachten Haut" füglich wohl keine Rede sein, denn dieselbe enthält keine Hautgebilde, mit denen die Vorgänge eines Gerbeprozesses sich vollziehen lassen.

Die zu Klavierhammer-Leder bestimmte Haut wurde wie jede andere sämischgar gemachte behandelt; in Thran gewalkt, in Lauge gewaschen, dann in der Sonne gebleicht, wurde sie nur zuletzt noch in einem starken Absud von Fichtenlohe gebadet, und hierin färbten sich die bis dahin gelben elastischen Stränge der indifferenten Maschen der eigentlichen Lederhaut von Neuem braun und schafften so ein Fabrikat, dessen Bereitungsweise längere Zeit als Geheimniß galt, erst recht aber der „Methode des Färbens" zufällt.

Wir haben nun die Vorgänge der Sämischgarleder-Bereitung kennen gelernt. Schließt die letztere auch den Kreis der Fabrikations-Methoden, welche aus der rohen Haut durch die Methode des Gerbens

oder aber durch die Methode des Färbens Leder schaffen, so ist in Folgendem die zwischen beiden stehende Methode der Lederbereitung, nämlich die Fettgarleder-Bereitung, welche theils durch den chemischen Prozeß des Gerbens, theils durch den physikalischen Vorgang des mechanischen Anheftens die rohe Haut zu Leder umwandelt, noch zu behandeln.

Die Fettgarleder-Bereitung.

Bei der Fettgarleder-Bereitung werden durch den Einfluß des hierzu verwendeten Fettes nicht allein die Eiweißkörper der rohen Haut chemisch umgewandelt, sondern es überziehen sich auch die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut mechanisch theils mit Fett, theils mit seinen Oxydations-Produkten.

Die große Widerstandsfähigkeit der indifferenten Fasern der eigentlichen Lederhaut, die Zähigkeit derselben gegen äußere Gewalt, waren dem Menschen jedenfalls von frühester Zeit her bekannt. Er wollte sich diese Eigenschaften für seinen Haushalt nutzbar machen, suchte die rohe Haut gegen Fäulniß zu schützen und griff, um dies zu ermöglichen, zu dem einfachen Mittel des Einfettens.

Dieses uralte Verfahren besteht darin, daß die rohe, frisch abgezogene Haut sofort, nachdem sie dem Körper des Thieres entnommen und durch Wässern von Schmutz, Blut und anhaftendem Fleische gereinigt worden, ihrer Epidermis beraubt wird. Um dieses leichter und besser zu ermöglichen, legt man die vorbereitete Haut, entweder gleich oder nach geschehenem Kälken, in säuernde Milch oder Mehlkleister und stößt, nachdem die Haut darin stark aufgequollen, mit einem passenden Instrumente die Epidermis sammt den ein-

sitzenden Haaren in der stark erweichten Rete malpighii-Schicht von der eigentlichen Lederhaut ab. In etwas angetrocknetem Zustande wird nun die so geschaffene Blöße mit animalischem Fett und brenzlichem Oel durchtränkt.

Dieses Einfetten geschieht folgendermaßen:

Die einzelnen Stücke der in Riemen geschnittenen, in etwas angetrockneten Blöße werden mit warmem Roßfett, Rindertalg u. dgl. und Birkentheeröl bestrichen und dann auf entsprechende Weise in und um sich selbst so lange gedreht, von Neuem gefettet und wieder gedreht, bis sich die Hautstücke mit Fett vollständig durchziehen, abtrocknen und so für die Dauer die von ihnen verlangten Eigenschaften annehmen. Ein Entführen überschüssiger Fettmassen durch den uns bekannten Verseifungsprozeß, wie wir ihn bei der Herstellung sämischgarer Leder beobachtet, findet hierbei jedoch nicht statt. So geben sie überaus haltbare Binderiemen, deren innere Struktur die in nichts veränderten Stränge des elastischen Gewebes der eigentlichen Lederhaut deutlich erkennen läßt.

Fig. 11 führt uns dieselben vor Augen, und es zeigen sich, unter dem Mikroskop betrachtet, diese indifferenten Fasern in ihrer compacten, derb anstehenden Masse genau so, wie in jeder rohen Haut.

So primitiv das eben besprochene Verfahren auch immerhin sein mag, so liegt doch in dem Verfahren, wie man die rohe Haut behandelt, bevor man sie einfettete, etwas, für das man volle Anerkennung der Empyrik, dieser alten Lehrmeisterin, zollen muß.

Von allen Hautgebilden besitzt das Rete malpighii und die aufsitzende Pflasterschicht die geringste Widerstandsfähigkeit gegen äußere Gewalt. Enthält das Rete malpighii die jüngsten Elemente von allen Hautgebilden, nämlich das Eiweiß, im reichsten Maße, ist die sogenannte Pflasterschicht

der Epidermis nur schwach in sich verbunden, finden sich in beiden Schichten keine auf- und absteigende Hautpapillen, die Faserstränge grober Maschennetze, so ist es selbstverständlich, daß von einer großen Haltbarkeit dieser Hautpartien keine Rede sein kann. Der ganze Bau trägt in anatomischer Hinsicht die Bedingung in sich, daß jedes übermäßige Anspannen die äußeren Hautschichten zersprengen und weiteres

Fig. 11

Einbrechen des so entstandenen Risses zu den tiefer liegenden Hautschichten bei fortgesetztem Dehnen, Biegen oder Zerren dort stattfinden muß.

Hier hat nun die Empyrik trefflich geholfen; sie entnahm diese ganze Schicht der Haut und räumte, ohne die

Haltbarkeit der letzteren dadurch zu schwächen, so den ersten Anstoß ihrer Zerbrechlichkeit hinweg, eine Praxis, welche bei allen Ledern, die zu Binderiemen dienen sollen, volle Nachahmung verdient.

Aber nicht in der mechanischen Bearbeitung der rein gemachten Blöße allein liegt das Anerkennenswerthe des empyrischen Verfahrens, sondern auch darin, wie die der Haut verbleibenden Gebilde behandelt werden.

Kolbe schreibt in seinem „Ausführlichen Lehrbuch der organischen Chemie" Bd. I. S. 60 wie folgt:

„Fette und fette Oele nennt man in den Organen der Pflanzen und Thiere vorkommende, mit Wasser nicht mischbare, feste oder flüssige Körper von fettiger Beschaffenheit, welche als salzartige Verbindungen von den sogenannten fetten Säuren (im weiteren Sinne des Wortes) und einem organischen basischen Oxyd, gewöhnlich Lipyloxyd, erkannt sind."

Seite 814 ebenda bespricht Kolbe dieses Lipyloxydhydrat näher und weist darauf hin, daß Fette und fette Oele Verbindungen dieses Lipyloxyds mit sogenannten fetten und einzelnen anderen ähnlichen Säuren (z. B. Oelsäure) sind. Sie werden durch Kochen mit den Alkalien und alkalischen Erden, wie auch durch andere Metalloxyde in das Hydrat des Lipyloxyds und in Verbindung jener Säuren mit den Metalloxyden zerlegt.

Stöckhardt sagt in seiner „Schule der Chemie, § 542 Dasselbe und nennt die näheren Bestandtheile der natürlichen Fette salzähnliche, gepaarte Körper, d. h. als Verbindungen einer Säure mit einem die Stelle einer Basis vertretenden Paarlinges, der in den meisten Fällen Glyceryloxyd oder Lipyloxyd .

Stöckhardt sagt ferner § 545 ebenda, „daß Essig wie alle anderen Säuren stärker sind als diese Fettsäuren;

sie entziehen denselben daher die Basis, und Fettsäuren werden ausgeschieden."

Es sind uns die Umstände bei dem Besprechen der Vorgänge der Weißgerberei bekannt geworden, unter welchen sich diese so frei werdende Säuren mit einem dritten Körper, diesen zur Basis nehmend, von Neuem verbinden.

In unserer angesäuerten Blöße der zu Fettgarleder bestimmten Haut hat die Empyrik diese Vorbedingungen unbewußt geschaffen und benutzt. Wir finden in derselben Eiweiß und Essigsäure und sehen, wie das hinzutretende Fett sich zerlegt und die freiwerdende Fettsäure zu den in der Haut eingelagerten Eiweißkörpern tritt und, diese coagulirend, chemisch umwandelt, also die Haut gerbt.

Das mit in Anwendung gebrachte Birkentheeröl bietet in der essigsauren Verbindung seiner Brandöle ebenfalls wichtige Momente, welche das Eiweiß in der fettgar zu machenden Haut coaguliren lassen. Es besitzen eben Säuren der fetten ätherischen oder brenzlichen Oele die Fähigkeit, das Eiweiß zu coaguliren.

Höchst interessant sind folgende Versuche:

Nimmt man das Filtrat des mit Wasser verdünnten Eiweiß, füllt davon in eine Flasche und setzt z. B. Baumöl hinzu, oder Terpentin, Steinkohlentheeröl oder Petroleum, und mengt durch heftiges Schütteln beide Flüssigkeiten durcheinander, so entsteht sofort eine Emulsion. Allmählich scheiden sich die Schichten und über der klaren Flüssigkeit lagert eine weiße Masse, welche, von Neuem geschüttelt, sich wieder darin vertheilt. Dies mehrere Tage und öfter wiederholt, läßt unter geringem Zusatz von Essig die Emulsion immer compacter werden. Ueberläßt man nun das Ganze der Ruhe, so tritt allmählich das coagulirte Eiweiß nach oben und kann dort abgenommen werden. Wochenlang fortgesetztes Auswaschen mit Wasser ändert in dem Coagulum

nichts. Monate langes Stehenlassen des ausgewaschenen Coagulums mit Wasser läßt dasselbe endlich zu Boden sinken; jedoch keine Spur von Fäulniß tritt ein, das geronnene Eiweiß ist nur flockiger geworden. Wird dieser Niederschlag dann mit Aetzkali behandelt und mit Queckſilberchlorid geprüft, so weist das letztere das Vorhandensein des Eiweiß vollständig nach.

Noch belehrender sind die Versuche, welche man mit dem in der künstlich geschaffenen Zelle eingeschlossenen Eiweiß anstellen kann.

Uebergiebt man nämlich von zweien mit dem klaren Filtrat des Eiweiß gefüllten Blasen die eine derselben einem Gläschen, in welchem sich beispielsweise Baumöl, Terpentin oder Petroleum befindet, die andere aber einem Gläschen, welches halb mit einem dieser Stoffe, halb mit Essig angefüllt ist, so wird sich Folgendes vollziehen:

Das in dem reinen Petroleum, Terpentin oder Baumöl liegende, mit Eiweiß gefüllte Beutelchen schrumpft während derselben Zeit etwas zusammen, wogegen das halb in Essig, halb in Baumöl liegende, auch mit Eiweiß gefüllte Beutelchen zu schwellen beginnt.

War das in diesem wie in dem ersten Beutel eingeschlossene Eiweiß den mechanischen Vorgängen des Untereinanderrührens zum Zweck einer Emulsionsbildung nicht ausgesetzt, so trat doch in beiden Fällen ein Coaguliren des in den Blasen eingeschlossenen Eiweiß ein, nur mit dem Unterschiede, daß der Inhalt der ersten Blase hierbei zusammenschrumpfte, wogegen der Inhalt der zweiten unter fortwährendem Aufquellen zu einer mehr oder minder kleisterartigen Masse sich umformte, und zwar bei dem letzteren in kürzester Zeit.

Untersucht man den Inhalt beider Blasen, so wird man finden, daß je nach dem verwendeten Stoffe die Wirkung

desselben auf das Eiweiß eine andere war, und daß sich letzteres unter dem Einflusse verschiedener Fette, ätherischer oder Brandöle, in seinem Coagulum anders gestaltete. Es durchläuft dasselbe alle Formen von der im Wasser sich absetzenden, opalisirenden bis zu der festen, compacten, im Wasser unlöslichen Masse; zweckentsprechend behandelt, wird aus der durch Aetzkali bewirkten Lösung dieses Coagulums das Eiweiß durch Queckfilberchlorid in dicken Flocken ausgeschieden.

Wie erklären sich diese verschiedenen Vorgänge, die wir eben beobachtet haben?

Rufen wir uns in das Gedächtniß zurück, daß „organische Basen sich gegen Säuren ähnlich wie das Ammoniak verhalten; und so wie letzteres bei Gegenwart von Wasser die Eigenschaft eines Metalloxyds annimmt, kann man auch die organischen Basen mit den Metalloxyden vergleichen. Sie vereinigen sich mit den Säuren zu wahren Salzen, in welchen doppelte Zersetzung mit andern Salzen, Ausscheidung der schwächeren Säure durch stärkere Säuren und der schwächeren Basen durch stärkere Basen wie bei den anorganischen Basen stattfindet."

Siehe „Kurzes Lehrbuch der organischen Chemie" von Dr. Ad. Strecker 1867, 5. Auflage, Seite 498.

Vergleiche Dr. E. F. von Gorup-Besanez „Lehrbuch der Chemie" II. Band, organische Chemie 1868, Seite 77 „organische Basen".

In beiden Fällen lag das Eiweiß als organische Base in dem Beutel eingeschlossen; jedoch nur in dem zuletzt angeführten Falle konnte Fettsäure, verdrängt durch die stärkere Essigsäure, von ihrer früheren Base sofort zu dem Eiweiß treten und dieses sogleich coaguliren.

Legt man Hautstücke in fette, ätherische oder brenzliche Oele und läßt die ersteren längere Zeit in denselben ver-

weilen, so geht mit ihren Eiweißkörpern Dasselbe vor, was wir bei der künstlich geschaffenen Zelle beobachtet haben; es backen jedoch die einzelnen Gebilde der so behandelten Haut nach dem Auftrocknen zusammen und lassen dieselbe durchscheinend werden, würden hier nicht durch Stollen die einzelnen Hautgebilde von einander getrennt.

Die Empirie hat auch hier wieder das Richtige gefunden, indem sie die Arbeit des Auseinanderreckens der inneren Hautgefüge durch fortgesetztes Drehen der angefetteten rohen Haut bis zu ihrer vollendeten Gare vornahm und gleichzeitig dafür sorgte, daß größere compacte Fettmassen sich dabei in fettgar zu machende Haut einschoben.

Das in der Haut eingelagerte unzersetzte Fett verbleibt dort und umhüllt anfänglich jedenfalls als solches die „elastischen Stränge" der eigentlichen Lederhaut. Später treten zu denselben die sich bildenden Oxydations-Produkte des Fettes und geben so den indifferenten Fasern nicht nur die nöthige Beweglichkeit, sondern dem fertigen Fabrikat große Widerstandsfähigkeit gegen äußere Einflüsse.

Ein Hinüberführen des Fettes zu einer höheren Oxydationsstufe, wie wir dieselbe bei der Sämischgarleder-Bereitung kennen gelernt haben, konnte hier nur sehr mangelhaft vor sich gehen, da die Operation des „in der Brut Färbens" an der fettgar zu machenden Haut nicht vollzogen wird. Die leimgebende Substanz unterliegt nicht den Vorgängen eines Gerbeprozesses. Fettsäuren gehen mit derselben keine unlösliche Verbindung ein. Durch zweckentsprechende Behandlnng läßt sich demnach aus dem fettgaren Leder Leim sieden.

Wir hatten Recht, wenn wir die „Fettgarleder-Bereitung" als zwischen beiden Methoden, „der Methode des Gerbens und des Färbens", stehend, bezeichneten; beide Methoden sind bei der Fabrikation von „Fettgarleder" ver-

treten. Der Vorgang beider, das chemische Umwandeln von Hautgebilden, wie wir es bei dem Prozeß des Gerbens kennen gelernt, das mechanische Aufheften unzersetzten Fettes und seiner chemischen Umsetzungsprodukte, der physikalische Vorgang des Färbens, treten hierbei mehr oder weniger auf. Das Fabrikat ist „Leder", denn in demselben sind thierische Hautgebilde chemisch umgewandelt, andere mechanisch der Art verarbeitet worden, daß sie der Fäulniß widerstehen, das dadurch geschaffene Produkt wohl an das Rohmaterial erinnert, die Natur desselben aber der Art verlor, daß es unmöglich ist, das fertige Fabrikat in einen der rohen Haut gleichen Zustand zurückzuführen.

Es giebt aber noch Fabrikate, bei deren Herstellung kein chemisches Umwandeln von Hautgebilden, kein so inniges Anheften unlöslicher chemischer Umsetzungsprodukte auf die indifferenten Fasern der eigentlichen Lederhaut, wie wir dies bei der Herstellung der Leder kennen gelernt, vor sich geht; Fabrikate, die ferner die Natur der rohen Haut der Art bewahrten, daß sie sich aus dem Zustand des fertigen Fabrikates in den der rohen Haut zurückführen lassen, also den Namen „Leder" nicht verdienen, die aber, durch mechanisches Bearbeiten aus der rohen Haut geschaffen, als hierher gehörige Fabrikate besprochen werden müssen.

Es sind dies die Haut-Präparate: Trommelfell und Pergament.

Die Herstellung von Trommelfell und Pergament.

Von diesen Hautpräparaten wird verlangt, daß sie von den Haaren und dem Aase vollständig befreit, ein durchaus glattes Aeußere und eine gleichmäßige Farbe zeigen, frei von Flecken und überall gleichmäßig durchscheinend sind, beim Biegen nicht brechen, umgekehrt aber kein filzartiges, loses Wesen zeigen und sich gut conserviren, d. h. gegen Fäulniß einen gewissen Grad von Unempfindlichkeit besitzen.

Verschieden gefärbte Haare der rohen Haut hinterlassen im fertigen Fabrikat Schattirungen. Blutflecke in der Haut gefallener Thiere, oder mit Blut unterlaufene Hautstellen, stark eingelagertes Fett lassen sich an dem Fabrikate leicht wiedererkennen: ein Beweis, wie wenig die Gebilde der zu „Pergament" oder „Trommelfell" bestimmten rohen Haut durch ihre Bereitungsweise angegriffen oder gar verändert wurden.

Alkalien und alkalische Erden sind es, welche allein bei der Bereitung von Pergament und Trommelfell in Anwendung gebracht, eine Wirkung dadurch auf die rohe Haut äußern, daß sie, wie uns bekannt, die Eiweißkörper derselben lösen und der Haut mehr oder weniger entziehen, sich selbst hierbei mechanisch in der rohen Haut einlagern, während des Auftrocknens des Hautpräparates darin verbleiben, sich zu einer im Wasser fast unlöslichen Masse

umgestalten und in dieser Form die einzelnen Hautgebilde umhüllen, dieselben dadurch gegen ferneres Verderben schützend.

Um diesen Zweck zu erreichen, wird die rohe Haut sorgfältig gewässert und durch Ausstreichen von Blut und Schmutz befreit. Um das Blut aus dem getrockneten Felle vollständig zu entfernen, übergießt man die so vorbereitete Haut mit einer Mischung von je einem Pfunde Pottasche auf 50 Pfund heißes Wasser und 2 Pfund starkem Branntwein, und läßt die Haut in dieser Mischung bei 16° R. gehörig nachweichen. Ist die Haut mehrere Tage damit behandelt, so lösen sich die in derselben aufgetrockneten Blutkügelchen und lassen sich durch nochmaliges Abwässern und Ausstreichen vollends entfernen. Siehe Gerber-Zeitung VI. Jahrgang Seite 83, wo Dr. Artus obiges Verfahren mittheilt.

Jetzt wird die rohe Haut mit einer Mischung von Kalkhydrat und Holzasche bearbeitet, bis die Haare sich in ihrem Sitze gelockert haben und aus demselben entfernt werden können.

Das zu „Pergament" bestimmte Fell verbleibt nach dem Haaren noch längere Zeit in frisch angestelltem Kalkbrei, während man bei der zu „Trommelfell" bestimmten Haut zu gleichem Zweck Lauge von Holzasche mit schwachem Zusatz von Kalk anwendet. Im letzteren Falle sollen die einzelnen Hautgefüge möglichst fest in sich geschlossen bleiben, die Eiweißkörper weniger der Haut entzogen werden; ein längeres Nachäschern, wie es bei der zu Pergament bestimmten Haut geschieht, findet hier nicht statt.

In beiden Fällen wird die enthaarte, mehr oder weniger nachgekälkte Blöße von ihren äußerlich anhaftenden Kalktheilen durch Abspülen in klarem Wasser gereinigt und dann in einem Rahmen fest ausgespannt. Im nassen Zustande glättet man nun Aas- und Narbenseite und trocknet an der Luft, unter Aufstreuen und Einreiben von kohlensaurem Kalk,

das so geschaffene Hautpräparat. Das Ausspannen der gekälkten Blöße und ihr Auftrocknen muß mit Vorsicht geschehen; das Präparat darf dabei nicht faltig werden, noch durch heftiges Antrocknen zusammenschnurren. Sonnenschein, Hitze wie Kälte, ebenso nasses, feuchtes Wetter wirken höchst nachtheilig. Zeigen sich beim Auftrocknen Fettflecke, so sucht man diese durch Waschen mit starker Kalkmilch aus der Haut zu entfernen, resp. zu übertünchen. Schließlich wird das so geschaffene Hautpräparat in seinem Aeußeren abgeschliffen und gleichmäßig polirt; dasselbe erhält dadurch, wie durch Bleichen oder Färben äußere Eleganz.

Es ist selbstredend, daß der in der Haut mechanisch eingelagerte Kalk der Haut verbleibt, sich darin unter Absorption von Kohlensäure chemisch umwandelt, an der Luft erhärtet und sich zu einer im Wasser fast unlöslichen Masse umformt. Sein Vorhandensein in der Haut hat einen doppelten Zweck. Einmal soll der in der Haut mechanisch einlagernde Kalk dieselbe in ihren Gefügen von einander fernhalten; dieselben sollen nicht, wie es bei einer nur durch Schwitzen enthaarten Blöße der Fall ist, während des Auftrocknens ohne jegliche Zwischenlage aneinander backen; das andere Mal aber soll derselbe als kohlensaurer Kalk die einzelnen Hautgebilde umschließen und diese durch seine im Wasser fast unlösliche Masse gegen ferneres Verderben schützen.

Die Bereitungsweise dieser Hautpräparate erinnert nur in ihren Anfängen an die der Leder, sie hat mit derselben das Enthaaren der rohen Haut durch Kalkhydrat gemein; von da ab aber verläßt sie den Weg der Lederbereitung. Wird dort der Kalk der enthaarten Blöße genommen, um eben dem ferneren Prozeß des Gerbens nicht hinderlich im Wege zu sein, so soll hier Kalk der Haut verbleiben; während dort andere Stoffe durch chemisches Umwandeln von Hautgebilden, oder aber durch den physikalischen Vorgang des

Anheftens chemischer Umsetzungs-Produkte auf die allein übrig gebliebenen indifferenten Fasern elastischer Stränge der eigentlichen Lederhaut die rohe Haut zu Leder umformen, geschieht hier nichts als ein Auftrocknen der mit Kalkhydrat durchtränkten rohen Haut.

Wir haben bei der Bereitung dieser Hautpräparate einen chemischen Vorgang kennen gelernt; derselbe bezieht sich jedoch nicht auf das Material, die rohe Haut, aus welcher „Trommelfell" und „Pergament" bereitet wird, sondern auf den Stoff, das „Kalkhydrat", welcher zur Herstellung derselben dient. Was diesen Stoff anbetrifft, so verwandelt sich derselbe, also das mechanisch in der Haut eingelagerte Kalkhydrat, in derselben zu „kohlensaurem Kalk" ohne jegliche weitere chemische Einwirkung auf die ihn einschließenden und von ihm umschlossenen Hautgebilde.

Dem entsprechend ist die Natur des fertigen Fabrikates. In Wasser gebracht, erweicht dasselbe, nimmt aber nicht den Grad von Weichheit ebenso behandelter getrockneter roher Haut an und wird in Folge seiner eingelagerten unlöslichen Kalktheile hierbei schwartenartig elastisch. In Wasser gekocht, giebt dasselbe sofort einen vorzüglichen Leim, ein Beweis, daß die leimgebende Substanz dieser Hautpräparate nicht chemisch umgewandelt war.

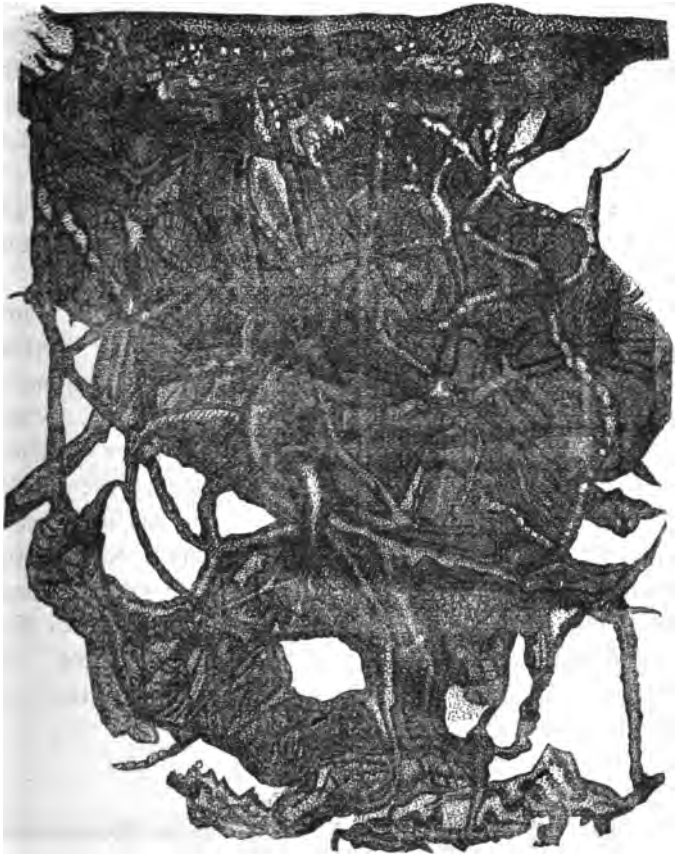
Behandelt man das in kaltem Wasser erweichte Pergament oder Trommelfell mit Oxalsäure, so löst sich der bis dahin im Wasser fast unlösliche kohlensaure Kalk und kann unter Anwendung von „Kothbeizen" diesen Präparaten vollständig entzogen werden. In diesem Zustande erweist sich das Präparat vollständig als rohe Haut und läßt sich von Neuem wieder zu einem Hautpräparate oder selbst zu Leder umbilden.

Ebenso wenig wie die „leimgebende Substanz" sind die in diesen Hautpräparaten zurückgebliebenen „Eiweißkörper"

chemisch umgewandelt worden. In dem zur rohen Haut zurückgeführten Hautpräparat unterliegen sie den Einwirkungen chemischer Reactionen ebenso wie in der reingemachten Blöße.

Ein Versuch im Reagensgläschen bestätigt das zuletzt Gesagte.

Figur 12.



Kalkhydrat besitzt die Eigenschaft, Eiweiß zu lösen. Vermischen wir Eiweiß mit Kalkhydrat, so wird die aufstehende klare Flüssigkeit Kalkwasser und Eiweiß enthalten und auf Beides reagiren. Leitet man nun Kohlensäure hinein, so stellt sich Trübung ein, und es gewinnt den Anschein, als ob das Eiweiß unter diesen Verhältnissen coagulire. Es sind jedoch nur die Atome des zum Theil zu kohlensaurem Kalk umgewandelten Kalkhydrates, welche, in der Flüssigkeit vertheilt, diese trüben. Das aus der Flüssigkeit gewonnene Filtrat weist, mit Queckſilberchlorid behandelt, nicht nur Spuren von Eiweiß nach, sondern läßt dasselbe in dicken Flocken sich ausscheiden; ebenso zeigen die aufstehende Flüssigkeit und der Niederschlag in der Reaction Kalk.

Betrachten wir den Querschnitt eines solchen Hautpräparates unter dem Mikroskop, so finden wir auch hier die Bestätigung des darüber Gesagten.

Wie Figur 12 erkennen läßt, bemerken wir vor allen Dingen die Einwirkungen des Kalks auf die Textur der Hautgebilde. Die Epidermis liegt mit der Rete malpighii-Schicht hart auf der eigentlichen Lederhaut, deren elastische Stränge, weder in sich selbst noch unter einander geschlossen, deutlich die eiweißlösende Wirkung des Kalks in ihrem durchbrochenen Wesen zeigen. Sie sind aber nicht, wie wir dies bei den indifferenten Strängen der eigentlichen Lederhaut sämischgarer Leder gesehen, in sich gespalten, aufgedreht und verfilzt, sondern liegen, nur in ihren Eiweißkörpern berührt, so wie die Natur sie hineingelegt, in der Haut. Ebenfalls bemerkbar machen sich die eingelagerten kohlensauren Kalktheilchen.

Vor unserm Auge sind die Vorgänge vorübergezogen, welche erforderlich, um aus der rohen Haut Leder und

hierher gehörige Fabrikate herzustellen; wir haben dabei gefunden, daß, je mehr Hautgebilde der rohen Haut in Mitleidenschaft gezogen wurden und je vielfältiger die Vorgänge waren, welche die Haut zu durchlaufen hatte, um sich zum fertigen Fabrikat umzuformen, dieselbe um so mehr die Natur des Rohen verlor, um im Sohlleder die höchste Stufe des Gegerbtseins zu erreichen.

Nachfolgendes Schema vergegenwärtigt uns, wie sich sämmtliche Leder ihrer Bereitungsweise nach wissenschaftlich klassificiren; wir ersehen daraus, daß das solideste aller Leder, das Sohlleder, allein der Lohgerberei angehört, während die Oberleder-Fabrikate der Lohgerberei, der Weißgerberei, der Sämischgarleder-Bereitung und der Fettgarleder-Bereitung sind.

Schema,

wie sich sämmtliche Leder ihrer Bereitungsweise nach wissenschaftlich klassificiren.

Die verschiedenen Methoden des Enthaarens der rohen Haut scheiden vorab sämmtliche Lederarten in zwei Klassen,
in:

Sohlleder.
Die zu Sohlleder bestimmte rohe Haut wird enthaart unter der **Einwirkung**
der fauligen Gährung
auf ihre Eiweißkörper. Diese Eiweißkörper werden dabei möglichst der Haut erhalten.

Oberleder.
Die zu Oberleder bestimmte rohe Haut wird enthaart **unter der ätzenden Einwirkung** in Wasser gelöster
Salze der Alkalien oder alkalischen Erden
auf ihre Eiweißkörper. Diese Eiweißkörper werden hierbei und durch das Nachäschern und Reinmachen mehr oder weniger der Haut entzogen.
Fabrikate, gleichviel auf welche Weise die rohe Haut **enthaart**, zählen bei erfolgter Anwendung obiger Stoffe zum Zweck des Nachäscherns **zur Klasse der Oberleder.**

Die weitere Behandlungsweise der reingemachten Blöße schafft aus derselben Leder
durch

Gerben.
Durch den Prozeß des Gerbens werden chemisch umgewandelt
in der

Loh-Gerberei
die Eiweißkörper und die gelöste leimgebende Substanz der Haut durch tannin- und proteïnhaltige
Vegetabilien.
(Sohlleder.)

Loh-Gerberei
die Eiweißkörper mit Einschluß der Möglichkeit eines gleichen Einwirkens auf die leimgebende Substanz der Haut durch tannin- und proteïnhaltige
Vegetabilien.
(Lohgares Oberleder.)

Weiß-Gerberei
die Eiweißkörper allein mit Ausschluß der Möglichkeit eines Einwirkens auf die leimgebende Substanz der Haut durch
Mineralien
(Weiß- oder alaungares Leder.)

Färben.
Durch den physikalischen Vorgang des Färbens werden mechanisch überzogen
in der

Sämischgarleder-Bereitung
die allein übrig gebliebenen indifferenten Gebilde grober Faserstränge und Zellenwandungen der eigentlichen Lederhaut mit
chemischen Umsetzungs-Producten animalischen Fettes.
(Sämischgares Leder.)

In der
Fettgarleder-Bereitung
werden die Eiweißkörper allein mit Ausschluß der Möglichkeit eines Einwirkens auf die leimgebende Substanz der Haut chemisch umgewandelt, die groben Faserstränge der eigentlichen Lederhaut aber mechanisch überzogen durch animalische und vegetabilische
Fette.
(Fettgares Leder.)

Durch **kunstgerechtes Auftrocknen** wird aus der enthaarten Blöße **Trommelfell** und **Pergament** hergestellt.

Schnellgerbmethoden.

Nach Allem, was uns von den Vorgängen in der Lederbereitung bekannt, ist es als Lehrmeisterin die Empirie gewesen, welche die Herstellung der Leder auffand. Gemachte Erfahrungen wurden hierbei nicht aufgezeichnet, ebenso wenig Mißlungenes nachfolgenden Zunftgenossen mitgetheilt. Man begnügte sich einfach mit dem Beibehalten des als brauchbar Anerkannten. Wir wissen nur zu gut, wie gern der gewöhnliche Handwerksbetrieb das so Gefundene aufnimmt und wie derselbe es als Bestehendes mit stoischem Gleichmuth festhält, ohne zu fragen: wieso und warum? Erst spät versuchte es die Wissenschaft, den Vorgängen in der Lederbereitung näher zu treten, um letzterer die Fesseln der Empirie abzustreifen und sie an der Hand der Erkenntniß bessere Wege zu führen. Entsprach der Erfolg nicht den gehegten Erwartungen, bewährten sich die theoretischen Lehren der Praxis des Lederbereiters gegenüber nicht, so lag der Grund eben darin, daß diese Bemühungen mit ihren Lehren sich nicht auf positives Wissen stützten, begründet in der richtigen Erkenntniß der im Dunkeln liegenden chemischen und physikalischen Vorgänge der Lederbereitung, sondern sich aus individuellen Ansichten, Vermuthungen und aus diesen gezogenen Trugschlüssen einen schwankenden Lehrstuhl bauten. Ließen den Lederbereiter diese Bemühungen der Wissenschaft

einerseits gleichgültig, nahm er die Lehren nur mit Mißtrauen entgegen, war er ohne sie bisher zurecht gekommen, so ward doch andererseits seine Aufmerksamkeit rege, indem sich ein Bedürfniß in der Lederbereitung immer fühlbarer machte, nämlich das, die Zeitdauer eines oft langwierigen Gerbeprozesses abgekürzt zu sehen in der richtigen Erkenntniß, daß Zeit Geld sei, und hier nun Fachmänner die lockende Verheißung machten, daß durch neue Gerbverfahren Zeit und Geld erspart werden könnten. Man gab sich gern der Hoffnung hin, daß die wissenschaftlichen Bemühungen diesem Bedürfnisse abhelfen würden; man glaubte Wege zu finden, auf welchen aus der rohen Haut ein Leder zu schaffen sei, das, in kürzerer Zeitfrist und mit geringeren Kosten als bisher hergestellt, alle Eigenschaften des Soliden in sich vereinigt; ja man hoffte dabei, die Haut der Stufe des Gegerbtseins zuführen zu können, auf welcher das Sohlleder steht. Die verschiedenen Wege, welche zur Erreichung dieses Zieles führen sollen, bezeichnet man mit dem Namen „Schnellgerbmethoden."

Daß in den Leistungen der Neuzeit nach dieser Richtung hin neben manchem Brauchbaren auch manches Unbrauchbare untergelaufen, ist bekannt; es ist dies darin begründet, daß, so lange die Vorgänge der Lederbereitung in ihren chemischen und physikalischen Momenten nicht wissenschaftlich aufgeklärt dalagen, auch das Prinzip der Schnellgerbmethoden sowohl wissenschaftlich wie praktisch nicht systematisch verfolgt werden konnte.

Vertraut mit den chemischen und physikalischen Vorgängen in der Lederbereitung, wollen wir den Schnellgerbmethoden jetzt näher treten und diese, wie die sich bietenden Wege zu ihrer Ausführung und das durch sie Erreichte besprechen und prüfen.

Daß Schnellgerbmethoden nur für die Herstellung von Fabrikaten Werth haben können, in denen außer den Eiweißkörpern auch die leimgebende Substanz chemisch durch den Prozeß des Gerbens umgewandelt wird, daß das Ideal aller durch Schnellgerbmethoden erzeugten Fabrikate demnach in der schnellen und billgen Herstellung guter Sohlleder gipfelt, ist selbstredend; denn, nur Fabrikate der Lohgerberei sind es, welche zu ihrer Herstellung ein größeres Zeitmaß als alle anderen Lederarten in den Vorgängen des eigentlichen Gerbeprozesses beanspruchen, und die gleichfalls zu ihrer Herstellung der theuren tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien bedürfen; wogegen da, wo durch den Prozeß des Gerbens nur die Eiweißkörper der Haut chemisch umgewandelt werden sollen, sich Mittel und Wege genug darbieten, Erzeugnisse der Gerberei in oft unglaublich kurzer Zeit mit den billigsten Stoffen herzustellen.

Sämmtliche Schuellgerbmethoden sind ihrem Prinzip nach dahin gerichtet, erstens: die Vorgänge des eigentlichen Gerbeprozesses mit den bisher benutzten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien in einer wesentlich kürzeren Zeitfrist als bisher und mit Ersparniß an diesen Stoffen zu ermöglichen;

zweitens aber:

statt der bisher gebrauchten theuren tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien andere, billigere Stoffe zu finden, welche in ihrer Verwendung Dasselbe und wo möglich noch in merklich kürzerer Zeitfrist leisten, als die ersteren".

Es wäre somit in erster Linie die Frage zu stellen:

Können tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien die rohe Haut durch den Prozeß des Gerbens

in ihren Eiweißkörpern und in ihrer leimgebenden Substanz chemisch umwandeln und so aus derselben Sohlleder in wesentlich kürzerer Zeit, als es bisher geschah, schaffen?

Wir müssen diese Frage nach allem bisher uns Bekanntgewordenen dahin beantworten, daß die Wirkung dieser Stoffe auf die Gebilde der lohgar zu machenden Haut nur dann eine vollständige ist, wenn die einzelnen Momente des durch sie erzeugten Gährungs- und Gerbeprozesses, wenn auch rasch und unausgesetzt hinter einander folgend, dennoch sich allmählich entwickeln.

Hierzu bedarf es der Zeit, wohlverstanden nicht etwa einer Zeit, die oft mit verschwenderischem Maße von dem Gerber in unverständiger Weise nutzlos gegeben wird, sondern der Zeit, um einmal in diesen tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien die Gährung wachzurufen, ihre Zersetzung eintreten und die Produkte der letzteren sich bilden zu lassen; denn diese Zersetzungsprodukte sind bei der Herstellung des Sohlleders nicht nur für den Vorbereitungsprozeß, sondern auch für den richtigen Verlauf des Gerbeprozesses unbedingt nöthig und durchlaufen, mit der weinigen Gährung beginnend, alle Stufen und endigen in den Stinkfarben lohgar zu machender Sohlleder sogar mit den Produkten fauliger Gährung.

Es bedarf ferner der Zeit, um die in ihren Momenten so verschiedenen Zersetzungsprodukte auf die Gebilde der rohen Haut einwirken zu lassen. Es darf dies nicht einseitig, nicht plötzlich geschehen, sondern allmählich und unter immer stärker werdendem Zusatze von Tannin; denn nicht nur die Albuminate der Haut sollen davon berührt, sondern auch die leimgebende Substanz derselben soll gelöst und es sollen beide, ohne dadurch diese Hautgebilde zu zerstören, wohl vorbereitet werden für ihre endliche Verbindung mit dem Tannin.

Auch das letztere erfordert Zeit; denn im Anfange dürfen der Haut nur Spuren Tannins zufließen; allmählich aber sollen die Gebilde der rohen Haut, durch immer kräftiger werdende tanninhaltige Brühen dazu befähigt, sich mit Tannin chemisch verbinden und im vollsten Maße mit demselben sättigen.

Insofern dieser Weg bei lohgar zu machenden Fabrikaten eingehalten werden muß, wo also die Eiweißkörper und die leimgebende Substanz der rohen Haut in Mitleidenschaft gezogen, beide durch den Prozeß des Gerbens chemisch umgewandelt werden sollen, sehen wir, daß in der Zeitdauer dieses Gerbeprozesses nur die nutzlose Zeitverschwendung zu ersparen ist, ein urplötzliches Umwandeln dieser Hautgebilde zudem, wie wir dieselben in dem fertigen Fabrikate vorfinden, nicht vor sich gehen kann.

Da es nun aber ganz in dem Willen des Gerbers liegt, und dieser sich bei der Herstellung nicht nur des Sohlleders, sondern des lohgaren Leders überhaupt nach den Anforderungen seines consumirenden Publikums richtet, in wie weit auch die leimgebende Substanz der Haut durch den Prozeß des Gerbens in Mitleidenschaft zu ziehen ist oder nicht, so ist hier der Ort, wo in der Fabrikation lohgarer Leder das „Prinzip der Schnellgerbmethoden" Platz greifen kann und in der Praxis wirklich Anwendung gefunden hat.

Hierbei gilt als erster Grundsatz, daß, soll die lohgar zu machende reingemachte Blöße in kürzester Zeitfrist in Leder umgewandelt werden, so müssen derselben, gleichviel in welchem Stadium des vorbereitenden Gerbeprozesses sie sich befindet, ohne Rücksicht auf das Verhalten der leimgebenden Substanz starke Dosen Tannins zufließen; es muß, dem Prinzip der Schnellgerbmethoden nach, erstens:

der Austausch der Flüssigkeiten in und um die zu gerbende Haut, durch nichts gehemmt, sich rasch vollziehen;

zweitens aber

muß die derselben zufließende Tanninlösung in ihrem immer stärker werdenden Gehalte überaus kräftig sein; demnach darf sich deren Tanningehalt durch und während des Gerbeprozesses um nichts verringern, und dürfen der Tanninlösung keine Stoffe innewohnen, welche das Eindringen in die zu gerbende Haut und somit den Austausch der Flüssigkeiten hemmend erschweren, oder aber andere Stoffe enthalten, welche sich durch größere Affinität zu den Gebilden der Haut chemisch der raschen Verbindung der letzteren mit der Gerbsäure hemmend entgegenstellen.

Ebenso verlangen sämmtliche Schnellgerbmethoden ein „Aeschern" der rohen Haut.

Betrachten wir demnach den von uns zuerst angeführten Fall und sehen zu, wodurch der „Austausch der Flüssigkeiten" während des Gerbeprozesses sich rascher vollziehen lassen kann.

Die Versuche, ein Verfahren zu entdecken, welches das Zuführen starker Dosen Tannins in das Innere der zu gerbenden Haut beschleunigen soll, haben Viele auf Abwege gebracht. Knapp sagt in seiner Brochüre „Natur und Wesen der Gerberei" Seite 7 und 8 Folgendes darüber:

Durchläuft man die sehr lange Liste von Patenten und Verbesserungen im Fache der Gerberei, so muß man gestehen, daß ein nicht unbedeutender Theil das Bestreben, zu nützen

und Fortschritte zu machen, durch die unrichtigen Anschauungen, wie sie einmal gang und gebe sind, eine falsche, unfruchtbare Richtung erhalten hat. So existirt, um nur ein Beispiel anzuführen, ein Patent, worin der Erfinder einer Schnellgerbmethode den Gerbestoff dem Innern der Haut dadurch zugänglicher zu machen sucht, daß er die Haut vor dem Gerben auf einer Maschine mit Nadelstichen durchbohrt".

Dem können wir das thörichte Bestreben hinzufügen, daß andere Patentinhaber — Franz Gybbon, Spilsbury und Samuel Fletscher sind die Erfinder des Verfahrens — glaubten, durch die „äußere Gewalt des hydrostatischen Druckes" die Gerbbrühe in die Haut hinein, oder aber diese Brühe durch die Haut hindurch pressen zu können, um auf diese Weise ein Schnellgerbverfahren zu ermöglichen.

Was den zuerst angeführten Fall anbelangt, so wird die erweichte, mit Wasser geschwängerte Haut nicht das Bestreben zeigen, durch die ihr künstlich beigebrachten Oeffnungen den Tanningehalt der Gerbbrühe rascher einzuschlucken. Die so geschaffenen Löcher sind zu klein, um durch Infiltration den sich doch nur auf endosmotischem Wege austauschenden Flüssigkeiten irgendwie größere Berührungsflächen darzubieten. Im Gegentheil, sie schließen sich nach erfolgter Punktation sofort, verkleben sich von selbst und üben auf die sich austauschenden Flüssigkeiten auch nicht den geringsten endosmotischen Einfluß.

Ebenso wenig wird durch einen äußeren Druck auf die Gerbbrühe, welche die mit Wasser geschwängerte Haut umgiebt, die Haut sich mit derselben rascher füllen, ein schnellerer Austausch der Flüssigkeiten stattfinden; denn der Druck auf eine Flüssigkeit pflanzt sich in derselben mit unveränderter Stärke nach allen Richtungen gleichmäßig fort.

In dem gegebenen Falle erleidet also nicht allein die die Haut umgebende, sondern auch die in der Haut befindliche

Flüssigkeit gleichen Druck und findet in beiden gleichen Widerstand; ein Austausch der Flüssigkeiten kann unter diesen Verhältnissen nicht gefördert werden. Der von Dutrochet seiner Zeit angegebene Endosmometer bestätigt dies.

Noch weniger findet bei einem „einseitigen Hindurchpressen" der gerbenden Flüssigkeit durch die zu gerbende Haut ein Austausch der Flüssigkeiten statt. Abgesehen von den technischen Schwierigkeiten, dies im Großen praktisch durchzuführen, wird durch die eindringende Flüssigkeit nur die in der Haut einlagernde deplacirt und kommt die erstere nur dort zur Wirkung, wo sie eben durchströmt. Versuche dieserhalb, im Kleinen angestellt, sind höchst interessant.

Ueberspannt man ein mit Tanninlösung gefülltes Gefäß mit einem Hautstück und läßt vermittelst einer Druckpumpe neuerdings Tanninlösung nachströmen, so beginnt das festaufsitzende Hautstück sich zu wölben und tritt je nach dem angewendeten Drucke aus seiner Ebene hervor. Bei 4 Atmosphären Ueberdruck fangen die Poren der nach außen gekehrten Epidermis an zu schwitzen; kleine Wasserperlen zeigen sich. Steigert man die Gewalt des Druckes bis auf 6 Atmosphären, so zeigt sich allmählich Tanninlösung auf der Oberfläche der Haut. Erst bei 8 Atmosphären Ueberdruck tritt bei der Hautstärke einer Ochsenhaut hier einigermaßen Gleichmäßigkeit ein; jedoch das Hautstück selbst hat sich der Art dabei nach außen gebaucht, ist dabei in seiner Wölbung oben so dünn geworden, daß es für den weiteren Verbrauch unverwendbar erscheint.

Betrachtet man nach geschehener Operation den Querschnitt des so behandelten Hautstückes, so ergiebt sich im Innern desselben ein überaus ungleiches Durchströmen der Tanninlösung und somit nur ein stellenweises Gegerbtsein.

Der Gerbeprozeß kann also durch ein künstliches Hineinpressen von Gerbbrühe in die zu gerbende Haut nicht

gefördert werden, sondern bedingt den natürlichen Austausch der Flüssigkeiten, und wir wissen, daß dieser Vorgang während der Vollziehung des Gerbeprozesses sich nur auf Endosmose und Exosmose stützt. Endosmotische Vorgänge können aber überhaupt nur dadurch beschleunigt werden, daß die in das Spiel kommenden Flüssigkeiten, sowohl ihrer Menge als ihrer Natur nach, möglichst verschieden seien, und ferner Bewegung, Wärme und Zusätze endosmotischer Vehikel den Austausch dieser Flüssigkeiten bedeutend fördern helfen.

Es ist natürlich, daß da, wo mehrere dieser Faktoren zusammen wirken, der Erfolg ein um so größerer ist. Die Wissenschaft hat Wege genug zur Hand, welche hier dem „Princip der Schnellgerbmethoden" dienen. Machen wir uns mit denselben bekannt, prüfen wir die damit erzielten Erfolge, ohne auf specielle Mittel und Mittelchen, sowie auf Geheimrecepte, welche von den Aposteln der Schnellgerbmethoden so oft für theures Geld empfohlen werden, einzugehen.

Vor allen Dingen also ist es nöthig, wenn ein Austausch der Flüssigkeiten rasch vor sich gehen soll, daß die Verschiedenheit der in das Spiel kommenden Flüssigkeiten ihrer Menge wie ihrer Natur nach eine bedeutende ist. Je größer hier der Unterschied, mit um so größerer Energie werden dieselben sich austauschen. Betrachten wir jetzt den Fall des Austausches der Flüssigkeiten durch das Moment der „Verschiedenheit ihrer Menge"; später werden wir dasselbe durch die Verschiedenheit ihrer Natur kennen lernen.

Diese Schnellgerbmethode sucht deshalb die Haut mit Wasser zu schwängern und lagert um dieselbe eine Brühe, welche in ihrem Tanningehalt überaus kräftig ist. Nach diesem Prinzip der Schnellgerbmethode müssen daher die Gebilde der Haut nicht allein vor dem eigentlichen Gerbeprozeß, sondern im Gegensatz zu dem langsamen Gerbeverfahren auch während desselben in einem stark aufgequollenen Zustande sich befinden und dauernd darin erhalten bleiben. Seguin gab zu diesem Zweck seiner Haut Schwefelsäure; jedoch Hildebrandt u. A. machten sehr bald auf die nachtheiligen Folgen der Schwefelsäure für das fertige Fabrikat aufmerksam, und es unterblieb deren Verwendung. Zusätze von vegetabilischen Säuren ermöglichen dies besser. So besitzt z. B. Weinsteinsäure in hohem Grade die Eigenschaft, das Eiweiß löslich und somit die Haut in einem stark mit Wasser geschwängerten Zustande zu erhalten.

Mulder sagt in seiner „Chemie des Weines" Seite 273, daß das Eiweiß in Weinsteinsäure selbst beim Vorhandensein von Alkohol und Gerbsäure gelöst verbleibt.

Aehnliche Wirkung läßt sich auch während des Gerbeprozesses durch Weinsteinsäure hervorrufen. Nehmen wir eine mit Eiweiß gefüllte Blase und übergeben dieselbe einer Flüssigkeit, welche Weinsteinsäure enthält, so wird der Inhalt derselben, ohne zu coaguliren, übermäßig aufquellen. In Tanninlösung gebracht, schrumpfen die Wandungen der Blase sofort zusammen; jedoch unter Zusatz von Weinsteinsäure blähen dieselben sich wieder von Neuem auf, und es kann dieses Spiel so oft wiederholt werden, bis das in der Blase enthaltene Eiweiß endlich der prävalirenden Einwirkung einer dieser beiden Säuren vollends unterliegt.

Eine nach dem Princip dieser Schnellgerbmethode gar gemachte Haut wird allerdings sehr schnell sich mit der sie umgebenden tanninhaltigen Brühe füllen; aber ihre Eiweiß-

körper werden bei nicht gehöriger Vorsicht, während dieses Gerbeprozesses in der Haut zum Theil zerstört, aus derselben herausgeschwemmt, was dann dem so gegerbten Leder eine offene, selbst schwammige Textur giebt.

Bei dem langsamen Gerbeverfahren der Sohlleder verhält es sich ganz anders. Hier sind allerdings die Eiweißkörper und die leimgebende Substanz der Haut durch den Vorläufer des eigentlichen Gerbeprozesses, den Schwellprozeß, stark aufgequollen. Die ganze Haut strotzt von Wasser; aber einmal geschah dieses Aufquellen nicht unter dem Einflusse der das Eiweiß zerstörenden Mittel; zweitens hatten und behielten die Eiweißkörper der Haut die Fähigkeit, zu coaguliren; und drittens gerannen dieselben und verbanden sich, wie die leimgebende Substanz, chemisch zur unlöslichen Masse mit dem Tannin unter stetiger Wasserentziehung. Die Haut trocknete hierbei in ihrem Wassergehalt gleichsam während des Gerbeprozesses ein, ein Vorgang, welcher nicht nur bei allen lohgar zu machenden Ledern, sondern bei jeder guten Gerbmethode sich mehr oder weniger einstellt und das Hauptmoment zu einer fest geschlossenen Textur der fertig gegerbten Haut abgiebt.

Soll der Austausch der Flüssigkeiten während des Gerbeprozesses durch große Wassermengen befördert werden, so hat die Empirie hier wieder meisterhaft das Bessere gefunden. Sie gab, wie wir bei der Fabrikation der Leder gesehen, überall der Haut vor dem eigentlichen Gerben das zum Austausch der Flüssigkeiten nöthige Wasserquantum; oder aber sie sorgte dafür, wie wir gleich erfahren werden, daß dasselbe nicht der zu gerbenden Haut selbst innewohnt, sondern in großer Menge außerhalb der Haut sich befindet, und ließ in diesem Falle die zu gerbende Haut nur die Rolle der Scheidewand zwischen den sich austauschenden Flüssigkeiten spielen.

Die Orientalen formen heute noch, und selbst in Amerika

geschieht es noch, aus der zu gerbenden Blöße durch Zunähen derselben einen Sack, stopfen ihn voll mit tanninhaltigen Vegetabilien, füllen ihn dann vollends mit tanninhaltiger Brühe, verschließen ihn sorgfältig und werfen das Ganze in mit Wasser gefüllte Kufen. Der Austausch der Flüssigkeiten beginnt sofort und geht, da die Grundbedingungen hierzu gegeben, in überaus raschem Maße vor sich. Der so gegerbten Waare fehlt aber das Geschlossene ihrer inneren Gefüge; sie besitzt, wie alle Fabrikate der Schnellgerbmethoden, keinen Stand, denn ihre leimgebende Substanz ist wenig oder gar nicht durch die Vorgänge des Gerbeprozesses berührt worden, da nur das langsam coagulirende Eiweiß den Weg hierzu offen erhält.

Das Moment der „Bewegung" hilft den Austausch der Flüssigkeiten beschleunigen, denn durch Umrühren hört jedes Stagniren einzelner Partien der die Haut umspülenden Gerbbrühe auf; diese gleicht sich in sich selbst und in ihrem Tanningehalt aus und fördert so den physikalischen Vorgang des Austausches der Flüssigkeiten in der Haut.

Man suchte deshalb auf mechanischem Wege die tanninhaltige Brühe sammt der darin befindlichen Haut zu bewegen und griff zu den Schaufelrädern, den fest verschlossenen, sich um ihre Axe drehenden Fässern; man sorgte für stetige Bewegung der zu gerbenden Haut gegen einen Strom stets gleich starker tanninhaltiger Brühe; ja man griff selbst zur Luftpumpe. Thomas John Knowly und Duesbury gaben 1826 ein Verfahren an, die Häute in luftdichten Fässern zu gerben, und mittelst einer Luftpumpe die Luft aus den Poren der Haut zu schaffen. Charles Knoderer wandte zwanzig Jahre darauf

zu gleichem Zweck und um im luftleeren Raum zu gerben, die Luftpumpe im Großen an. Will man die Wirkung der letzteren im gegebenen Falle sich klar machen, so diene folgender Versuch:

Man fülle $^2/_3$ der Höhe eines gläsernen Gefäßes mit fein zertheilten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien, sowie mit dem zu gerbenden Hautstück und Wasser, bringe dasselbe unter die Luftpumpe und entferne die Luft aus dem Gefäße.

Allmählich sinkt beim Auspumpen die Queckſilberſäule des Barometers, und nun beginnt ein tausendfältiges Ausströmen fein zertheilter Luftbläschen aus der in dem Gefäße eingelagerten Masse. Auch dies hört auf; jedoch der Gährungsprozeß geht durch die den tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien innewohnende Gährungsfähigkeit trotz der Entziehung der atmosphärischen Luft dennoch vor sich, und sehr bald hat die Queckſilberſäule des Barometers durch die sich in der Flüssigkeit entwickelnden Gasarten ihren alten Stand eingenommen.

Lavoisier nennt die Gährung den sonderbarsten und außergewöhnlichsten aller chemischen Prozesse, vgl. Maumené pag. 184, und er hatte Recht. In unserm Gefäße vollzieht sich derselbe unter Entziehung der atmosphärischen Luft und bewirkt hier schnurstracks das Gegentheil anderer Zersetzungsprozesse, welche Fäulniß im Gefolge haben.

Arnoldt nennt eine solche Gährung keine Zersetzung eines organischen Stoffes, sondern eine neue Organisation desselben, welche in der Bildung von Hefenzellen klar vor das Auge tritt, mit deren Auftreten die Gährung anhebt, deren thätiges Auf- und Absteigen den Fortschritt, deren Ablagerung das Ende der Gährung bezeichnet. Vgl. Otto Beck „Der Weinbau an der Mosel und Saar", 1869, Anhang I. S. 87.

Diese Hefenbildung absorbirt Sauerstoff und haucht Kohlensäure aus. In unserm Glasgefäße geht Dasselbe vor.

Unter Anwendung tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien während des Gerbeprozesses findet ein wirklicher Gährungsprozeß des Zuckers statt. Kohlensäure entwickelt sich und steigt in unendlich fein zertheilten Bläschen bei Anwendung der Luftpumpe nicht nur aus der in dem Glasgefäße enthaltenen Flüssigkeit, sondern auch aus den festen Körpern, die sich in der letzteren befinden. Dieser Vorgang dauert fort; er wiederholt sich, so oft die sich bildende Gasart von Neuem durch die Luftpumpe entzogen wird, und jedesmal treiben die ausströmenden Luftbläschen die Gerbbrühe gleich mousſirendem Weine durcheinander.

Man wollte unter Anwendung der Luftpumpe die Gerbbrühe dem Einflusse der atmosphärischen Luft gänzlich entziehen; jedoch glauben wir, daß die Technik nicht im Stande ist, die hierzu nöthigen luftdichten Gefäße im Großen zu schaffen. Man hoffte, durch Absperrung der Luft die Gerbbrühe sich nicht zersetzen zu lassen, aber der Gährungsprozeß der in Anwendung gebrachten tannin- und proteïnhaltigen Brühen stellte sich dennoch ein und ging rasch voran. Es sollte die Luft aus den Poren der Haut fortgeschafft, im luftleeren Raum gegerbt werden; jedoch die sich entwickelnde Kohlensäure füllte beide stets von Neuem wieder, und man erreichte nichts weiter, als ein um so größeres Durchströmen der Gase durch die gerbende Flüssigkeit.

Aber die dadurch hervorgerufene Bewegung war eine überaus durchgreifende und konnte auf keinem andern Wege sich in solchem Maße vollziehen; der durch die Anwendung der Luftpumpe hervorgerufene „Austausch der Flüssigkeiten" kürzte auf diese Weise die Dauer des Gerbeprozesses bedeutend ab.

Die Methode der Bewegung hat den großen Vortheil, daß sie die Eiweißkörper der Haut während des Gerbeprozesses nicht abschwächt, der Haut nicht entzieht, ein Ein-

wirken auf die leimgebende Substanz durch die während des Gerbeprozesses sich bildenden Gährungsprodukte nicht vollständig ausschließt und dennoch den Austausch der Flüssigkeiten erleichtert. Die Praxis hat den eben besprochenen Weg längst eingehalten; sie hat nur die Art und Weise der Bewegung und den Modus ihres Eintretens je nach dem zu schaffenden Fabrikat zu regeln gesucht. Daß Bewegung nicht allein den eigentlichen Gerbeprozeß, sondern selbst das Schwellen der Sohlleder erleichtern und fördern hilft, davon giebt die große Wladimir'sche Sohlleder-Gerberei in St. Petersburg (sie arbeitet jährlich 60,000 Stück schwere Sohlhäute) täglich den schlagendsten Beweis. Hier werden in großen Fässern, welche sich um ihre Axe drehen, die schwersten Rio-Grande-Häute in wenigen Tagen vollständig ausgetrieben. Sie durchlaufen, sich alle 2 Stunden ½ Stunde lang in den Fässern sammt der schwellenden Brühe bewegend, sämmtliche Stufen des Schwellprozesses und erreichen hierdurch den höchsten Grad der Vollkommenheit gut ausgetriebener Sohlleder.

Bekannt sind jedem Gerber die zuerst erwähnten Einrichtungen, welche in den Oberleder-Gerbereien eingeführt sind, um der zu gerbenden Haut Bewegung zu geben. Je nachdem das fertige Fabrikat eine mehr oder weniger geschlossene Textur haben soll, mehr oder weniger Stand von demselben verlangt wird, die leimgebende Substanz mehr oder weniger in Mitleidenschaft gezogen werden soll, je nachdem ändern sich hier Art und Zeit der Bewegung; überall aber ist der Erfolg derselbe, nämlich, daß Bewegung den Austausch der Flüssigkeiten und somit den Verlauf des Gerbeprozesses fördern hilft.

Wird, dem Prinzip der Schnellgerbmethoden folgend, das Moment der Wärme in Anwendung gebracht, so muß die tanninhaltige Brühe der gerbenden Haut in einem erhöhten Temperaturgrad zugeführt werden, denn gerade dieser veranlaßt, daß der Austausch der Flüssigkeiten rascher vor sich geht. Fördert eine gleichmäßig sich steigernde, im Anfang mit + 10° bis + 12° beginnende, allmählich auf + 14°, + 18° R. gehaltene Temperatur die Vorgänge des eigentlichen Gerbeprozesses, ohne irgend welche nachtheilige Folgen dabei auszuüben, so wirkt doch jeder höhere Temperaturgrad, der gerbenden Flüssigkeit dauernd gegeben, nachtheilig. Unter Anwendung eines Wärmegrades von + 30° R. und darüber coaguliren allerdings die Eiweißkörper der Haut schnell; andere Hautgebilde erweichen jedoch hierbei dergestalt, daß die so behandelte Haut ein überaus schwammiges und loses Leder liefert. Erreicht der Wärmegrad eine Stufe von über + 45° R., so beginnt die Haut in ihrem groben Fasernetz zu schrumpfen; die leimgebende Substanz verändert sich, sie verwandelt sich zu Leim, und dieser verbindet sich zur unlöslichen, spröden Masse mit dem Tannin und giebt das werthlose Produkt einer in heißer Gerbbrühe verbrannten Haut.

Mit diesen der Haut warm zugeführten Brühen sind durchaus nicht die zu verwechseln, welche, auf warmem Wege dargestellt, der Haut abgekühlt zufließen. Die Herstellung und Anwendung dieser letzteren werden wir später kennen lernen.

Das consumirende Publikum hat längst über den Werth der mit warmer Brühe hergestellten lohgaren Leder sein Urtheil gesprochen; es will von diesem schwammigen, losen, der Nässe überaus zugänglichen, mehr gefärbten als gegerbten Leder nichts wissen.

Um den Gerbeprozeß rascher vor sich gehen zu lassen, wurde, dem Prinzip der Schnellgerbmethoden entsprechend, der Weg eingeschlagen, Stoffe in Anwendung zu bringen, welche den Austausch der Flüssigkeiten durch das Moment der „endosmotischen Vehikel" erleichtern und fördern helfen; einmal dadurch, daß sie die Eiweißkörper befähigen, sich rascher mit dem ihnen zufließenden Tanningehalt der Gerbbrühe chemisch zu verbinden, ferner daß diese Stoffe für sich allein schon im Stande sind, ein Coaguliren der Eiweißkörper zu vollziehen.

Was nun das Erstere anbelangt, die Eiweißkörper der zu gerbenden Haut fähig zu machen, sich rascher mit dem ihnen zufließenden Tanningehalt der gerbenden Flüssigkeit chemisch zu verbinden, so stehen die Mittel des Erweichens derselben in erster Linie. Barth. Favier wollte beispielsweise dies sogar unter Anwendung von Pottasche, Schwefelsäure, Salzsäure und Salpeter erreichen. Zum Zweiten sind es Mineralsalze, welche die Eiweißkörper in den Zustand versetzen, sich leicht mit dem Tannin chemisch zu vereinigen. Z. B. brachte Leban Emery Salpeter, Alaun, Glaubersalz u. s. w. in Anwendung.

Hat das zuerst genannte Mittel seine großen Uebelstände, so muß das vollständige Coaguliren der Albuminate durch das zuletzt angeführte hierbei ebenso vermieden werden, da man eintretenden Falls Gefahr laufen würde, die Albuminate der Haut wohl durch die in Anwendung gebrachten Stoffe chemisch umzuwandeln, die Haut aber dabei nicht „lohgar" zu machen. Es versuchen zu wollen, durch Zusätze von Salzen oder Mineralsäuren, der rohen Haut gegeben, die leimgebende Substanz für die Aufnahme des Tannins empfänglicher zu machen, erscheint uns unmöglich, da bekanntlich die leimgebende Substanz nur durch die während

des Gerbeprozesses sich entwickelnden vegetabilischen Säuren für die Lederbereitung zweckentsprechend vorbereitet werden kann, die so gelöste leimgebende Substanz aber für sich allein das beste und empfindlichste Reagens auf Tannin ist.

Stoffe in Anwendung zu bringen, welche neben den tanninhaltigen Brühen für sich allein schon im Stande sind, in der rohen Haut ein Coaguliren der Eiweißkörper zu vollziehen, heißt mit anderen Worten: das Verfahren der Weißgerberei mit dem der Lohgerberei vereinigen, und wurde von Meidinger zuerst angeregt.

Allerdings erreicht man in der Zeit hiedurch ein sehr abgekürztes Gerbeverfahren; jedoch abgesehen davon, daß bei diesem Verfahren gewiß nur die Eiweißkörper der Haut berührt werden, so verbleiben in dem so gegerbten Leder eben durch die Verwendung der der Weißgerberei zugehörigen Gerbstoffe freie Salze und Erdhydrate, welche, wie uns bekannt, leicht aus ihrer Lagerstätte in dem fertigen Fabrikate auszuwaschen sind und, daraus entfernt, demselben ein überaus „hungriges" Aeußere" geben, im Griff aber das Leder „rapplig" erscheinen lassen.

Ihr Entfernen aus dem gegerbten Leder schafft leere Räume, in denen sich bei fernerem Gebrauche das Wasser leicht einsaugt; ihr Verbleiben hingegen giebt dem so hergestellten Fabrikate höchst hygroskopische Eigenschaften und macht, daß das so erzeugte Leder für viele Zwecke untauglich ist.

Wenden wir uns jetzt dem Fall des Austausches der Flüssigkeiten zu, bedingt durch das Moment der „Verschiedenheit ihrer Natur", so finden wir, daß die Wege, welche hier dem Prinzip der Schnellgerb-

methoden zu Gute kommen, darin begründet sind, daß die sich austauschenden, ihrer Natur nach verschiedenen Flüssigkeiten einmal für sich allein schon im Stande sind, die Eiweißkörper der Haut zu coaguliren, das andere Mal aber sich dabei in einer Weise zwischen den Molekülen der allmählich gerinnenden Eiweißkörper einlagern, sowie zwischen die feinsten Capillargefäße der übrigen Hautgebilde sich einschieben, daß hierdurch jede oberflächliche Lederbildung, d. h. jedes feste Schließen, jedes Zusammenschrumpfen der gegerbten Hautschicht, wie solches unter Anwendung starker Extrakte stets sich einstellt und wodurch dem ferneren Eindringen des Gerbestoffes ein fast undurchdringlicher Wall entgegengesetzt wird, wegfällt.

Wie zuerst angeführt, müssen, um den Austausch der Flüssigkeiten durch endosmotische Vehikel erleichtern zu helfen, die in das Spiel kommenden Brühen nicht nur ihrer Menge, sondern auch ihrer Natur nach möglichst verschieden und der diesen Brühen gegebene Zusatz muß für sich allein schon im Stande sein, die Eiweißkörper der Haut zu coaguliren.

Diese Schnellgerbmethode schrieb deshalb vor, statt der wässerigen Tanninlösung u. A. weingeistige Extrakte anzuwenden. Hier ist der Unterschied der sich austauschenden Flüssigkeiten eben ihrer Natur nach bedeutend durch die weingeistige Lösung erhöht und der Weingeist als solcher für sich schon im Stande, das in der Haut eingelagerte Eiweiß zu coaguliren, die Haut dadurch in einen Zustand des Gegerbtseins hinüber zu führen.

Daß in Verbindung des Weingeistes mit dem Tannin dies in einer überaus kurzen Zeitdauer geschieht, ist richtig; jedoch die so behandelte Blöße erscheint als fertiges Fabrikat

dürr und platt, da unter gewaltiger Wasserentziehung sich nur ihre Eiweißkörper chemisch umformten.

Einen praktischen Werth hat diese Schnellgerbmethode nicht: das Fabrikat gewinnt nichts an Güte, seine Herstellung ist eine kostspielige. Der XI. Jahrgang der „Gerber-Zeitung" äußert sich in Nr. 32, „die Herstellung der Lohbrühen und Gerbeextracte" betreffend, wie folgt:

„Der Gerb- und Farbstoff durchdringen, in Alkohol gelöst, leicht die Blöße und stellen getrocknet ein meistens stark gefärbtes und eingefallenes Gerbeprodukt dar, welches, in reinem Wasser erweicht, eine intensiv dunkelbiere farbene, an Gerbestoff und Extractivstoff reiche Flüssigkeit liefert."

Das so geschaffene Produkt ist nicht, wie es dort irrthümlich bezeichnet wird, ein „Leim-Tannat", sondern in ihm sind nur die Albuminate durch die auf die zu gerbende Blöße einwirkende weingeistige Tanninlösung chemisch umgewandelt worden, die leimgebende Substanz ist aber fast gänzlich durch den Gerbeprozeß unberührt geblieben.

Nach physikalischen Grundsätzen steht es unbedingt fest, daß der Austausch der Flüssigkeiten in der zu gerbenden Haut bedeutend gefördert werden muß, wenn die sich austauschenden Flüssigkeiten ihrer Natur nach überaus verschieden sind, dabei aber das Moment in sich tragen, nicht nur die Eiweißkörper der Haut zu coaguliren, sondern auch die Fähigkeit besitzen, sich selbst in einer Weise zwischen die Moleküle der gerinnenden Eiweißkörper einzulagern, sich dabei in die Capillar-Gefäße der übrigen Hautgebilde der Art einzuschieben, daß hierdurch jede oberflächliche Lederbildung, jedes Erhärten, Schließen und Zusammenschrumpfen der angegerbten Hautschicht vermieden wird.

Man extrahirte deshalb den nach dem Prinzip dieser Schnellgerbmethode anzuwendenden Auszug tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien nicht mit Weingeist, wohl aber machte man die wässerige Lösung desselben möglichst stark; man entfernte nicht aus derselben die gährungsfähigen Momente in ihren Proteïnkörpern, wohl aber sorgte man dafür, daß dieser kräftigen tannin- und proteïnhaltigen Brühe Stoffe beigegeben wurden, welche, im Wasser unlöslich, dennoch flüssig, ihrer Natur nach möglichst von derselben verschieden sind, aber die Fähigkeit in sich tragen, unter Umständen auch auf die Eiweißkörper der zu gerbenden Haut einzuwirken, sich aber dabei gleichzeitig während des Coagulirens derselben zwischen die Molecüle des Coagulums wie in die übrigen Hautgebilde mit einzulagern und so die Capillarität derselben und damit den Austausch der Flüssigkeiten bedeutend zu erhöhen.

„Fette", „ätherische" oder „empyreumatische Oele" besitzen mehr oder weniger diese Fähigkeit.

Werden, um ein schnelleres Gerben zu erzielen, die Mittel dieser Schnellgerbmethode in Anwendung gebracht, der tannin- und proteïnhaltigen Gerbbrühe also z. B. Baumöl, Terpentin, Petroleum oder andere Kohlenwasserstoffe, Produkte der trockenen Destillation des Steinkohlen-Theeres, zugesetzt und diese Stoffe durch fortgesetzte Bewegung in einem geschlossenen Gefäße in innigste Berührung mit der zu gerbenden Haut gebracht, so vollzieht sich Folgendes:

Die fetten, ätherischen oder empyreumatischen Oele zertheilen sich bis in unendlich feine Theile; sie durchströmen dabei unausgesetzt, gleich kleinen Luftbläschen, die ganze Flüssigkeit, zerlegen dieselben mechanisch millionenfach und versetzen diese dadurch in stetige ununterbrochene Bewegung.

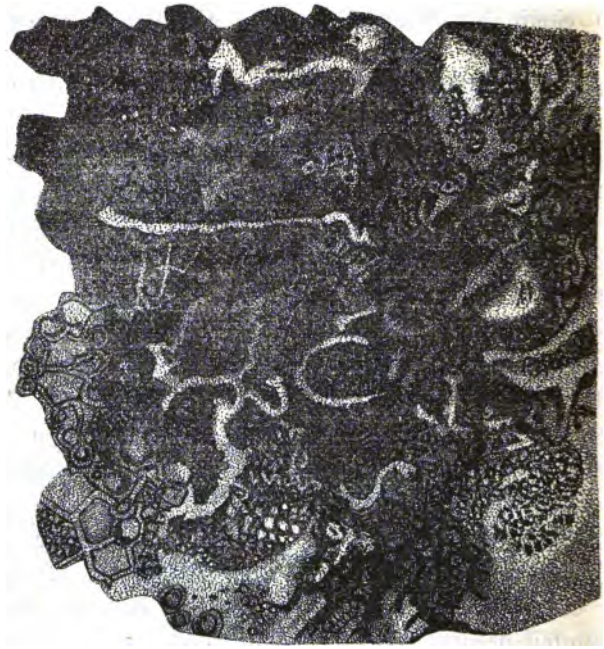
Aber nicht allein der die zu gerbende Haut umgebenden Flüssigkeit gehören diese Kohlenwasserstoffe an, sondern die

fetten, ätherischen und empyreumatischen Oele dringen auch in die Haut ein, lagern sich darin ab und erhöhen so den Wirkungskreis jedes Moleküls.

In Gegenwart von flüssigem Fett zeigt coagulirtes Eiweiß, unter dem Mikroskop betrachtet, ein bis an die Grenzen des Wahrnehmbaren Zertheiltsein der gesammten Masse in größere oder kleinere Molekular-Partikelchen. In Form von feinen Kügelchen reihen sich dieselben an einander, zwischen jedem derselben Raum lassend für die sich austauschende Flüssigkeit.

Fig. 13 giebt uns ein treues Bild.

Fig. 13.



Daß die Capillargefäße der übrigen Hautgebilde ebenfalls durch zwischenlagernde Fetttheilchen von einander ferngehalten werden, ist selbstredend. Bietet, wie es in der Praxis der Fall, das die gerbende Flüssigkeit aufnehmende, festverschlossene Gefäß, welches nur bis ⅓ seiner Höhe angefüllt wird, einen hohen, leeren Raum dar, den die zu gerbende Haut bei Umdrehung des Fasses zu durchmessen hat, so wirken ätherische Oele selbst noch in ihrer Verflüchtigung als Gase in derselben Weise.

Nach physikalischen Grundsätzen hängt die Wirkung des Anziehens und Abstoßens tropfbar flüssiger Körper ihrer Größe nach nur von dem gegenseitigen Abstande der auf einander wirkenden Moleküle ab; sie äußert sich daher rings um jedes Molekül herum in gleichen Distancen gleich stark und in noch merklichem Grade bis zu gleichen, für uns nicht meßbaren Entfernungen, also bis an die Grenze eines kugelförmigen Raumes, dessen Halbmesser eine bestimmte aber unmeßbare kleine Größe hat, und in dessen Mittelpunkt sich das Molekül befindet, von dem die Wirkung ausgeht; und hierdurch erklärt sich in physikalischer Beziehung die endosmotische Wirkung der der Gerbbrühe gegebenen flüssigen Fette bei dieser Schnellgerbmethode.

Jene Fette haben aber in chemischer Hinsicht auch noch einen Werth für den durch ihre Gegenwart sich vollziehenden Gerbeprozeß.

Wie bekannt, sind diese Kohlenwasserstoffe salzartige Verbindungen von sogenannten fetten Säuren im weiteren Sinne des Wortes, und in ihrem organischen basischen Oxyd, und lassen sich als solche zerlegen. Die Umstände, unter denen dies geschieht, haben wir bei der Fettgarleder-Bereitung erfahren, ebenso die dann eintretende Wirkung der frei werdenden Fettsäure auf die Albuminate kennen gelernt.

Bei der jetzt in Rede stehenden Schnellgerbmethode tritt

dieser Fall ein. Die hierbei in Anwendung gebrachte tannin- und proteïnhaltige Flüssigkeit besitzt Momente genug, um diesen Fall zu ermöglichen und dadurch dem der Gerbbrühe zugesetzten Oele auch die Fähigkeit zu verleihen, ein Coaguliren der in der gerbenden Haut eingelagerten Eiweißkörper mit fördern zu helfen.

Interessant sind nach dieser Richtung hin folgende Versuche:

Nimmt man die stark concentrirte Lösung tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien, füllt davon in ein verschließbares Gefäß, setzt Baumöl, Terpentin oder Petroleum hinzu, sowie die zu gerbende Haut und bringt alles zusammen in heftige Bewegung, so beginnt sofort der Gerbeprozeß. Es schrumpft bei noch so starker Tanninlösung das zu gerbende Fell nicht zusammen, sein innerer Kern wird durch eine von außen nach innen hin sich bildende, gegerbte Schicht nicht schroff begrenzt. Der Ruhe überlassen, setzt sich über der Gerbbrühe eine gallertartig Masse ab, welche zum großen Theil aus Fett, Pflanzeneiweiß und Farbstoffen besteht und hierdurch bekundet, daß auch in dieser Hinsicht, durch das Auswaschen dieser Stoffe aus der Gerbbrühe, die letztere liquider geworden ist.

Ferneres heftiges Schütteln bringt Alles von Neuem in Bewegung und hilft den begonnenen Gerbeprozeß beschleunigen. Wird statt der ätherischen Oele Baumöl genommen, so vermehren kleine Dosen von Essigsäure diese Erscheinung, und nach wenigen Tagen ist die so bearbeitete Haut vollständig durchgerbt.

Giebt man dieser Mischung eine Dosis in Schwefelkohlenstoff gelösten Phenyloxydhydrats, so vollzieht sich der Gerbeprozeß in wenigen Stunden.

Die endosmotischen Kräfte der sich austauschenden Flüssigkeiten wurden eben hier bis auf das äußerste Maß ange-

spannt, einmal durch die Verschiedenheit ihrer Natur, ferner durch die für sich allein schon das Eiweiß coagulirenden Stoffe, und drittens durch die erhöhte resultirende Kraft der durch das mechanisch sich einlagernde Fett getrennten Moleküle. Nur das gleichzeitige Einwirken der oben genannten Kräfte schafft dieses Resultat; man zerlege die Vorgänge des Schnellgerbverfahrens in ihre einzelnen Momente, lasse jedes der letzteren der Reihe nach für sich allein auf die zu gerbende Haut einwirken, und man wird von dem erhofften Erfolge weit zurückbleiben.

Die Praxis hat sich auch dieses Gerbverfahren in neuester Zeit zu eigen gemacht; dasselbe ist zu empfehlen, wenn eben mit den zu verwendenden Stoffen wie in der Zeitdauer des Gerbeprozesses das richtige Maß gehalten wird, für Fabrikate, bei deren Herstellung überhaupt ein Einwirken auf die leimgebende Substanz nicht verlangt wird oder sich nicht regelrecht noch in der mit dem Gerbeprozeß voranschreitenden Progression einzustellen hat.

Die Erfahrung, welche die Praxis gemacht, daß auf diese Weise hergestellte Fabrikate nicht nur eine überaus satte Gare zeigen, sondern auch eine verhältnißmäßig „höhere Gewichtszunahme" aufweisen, ist begründet in dem Aufrechterhalten der Molekularthätigkeit, in dem Offenhalten der Capillargefäße und somit in dem ungehemmten Austausch der Flüssigkeiten bis zum Schluß des Gerbeverfahrens, wodurch allein ein Einlagern der die Gewichtszunahme bewirkenden Stoffe ermöglicht wird.

Wir haben somit die Wege besprochen, welche den Gerbeprozeß mit tannin- und proteïnhaltigen Ve-

getabilien durch den von uns zuerst hingestellten Fall des raschen Austausches der Flüssigkeiten fördern helfen, und wenden uns jetzt dem zweiten Fall zu, nach welchem, dem Prinzip der Schnellgerbmethoden folgend, die der Haut zufließende Tanninlösung in ihrem Gehalt an Gerbsäure stets wachsend, überaus kräftig sein muß, der Tanningehalt der letzteren sich durch und während des Gerbeprozesses auch um nichts verringern darf; ferner der Tanninlösung keine Stoffe innewohnen dürfen, welche das Eindringen der ersteren in die zu gerbende Haut und somit den Austausch der Flüssigkeiten mechanisch hemmend erschweren, oder aber andere Stoffe enthalten, welche durch größere Affinität zu den Gebilden der Haut chemisch sich der raschen Verbindung der letzteren mit der Gerbsäure hemmend entgegen stellen.

Nach den Lehrsätzen der Chemie kann eine chemische Verbindung verschiedener Körper nur durch unmittelbare Berührung derselben sich vollziehen; es muß sich wenigstens einer derselben in dem Zustande des Flüssigen befinden. Das corpora non agunt nisi fluida hat auch in der Gerberei sein Recht behauptet, und rohe Haut und Gerbestoff im trockenen Zustande könnten bis in alle Ewigkeit zusammen liegen, ohne sich mit einander chemisch zu verbinden.

Die Empirie hat auch hier trefflich zu helfen gewußt. Sie gab der gar zu machenden Haut nicht nur den sie gerbenden Stoff, sondern beiden Theilen auch Wasser. In der Lohgerberei ließ sie die zum Gerben benutzten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien auf der Haut auslaugen, die durch Wasser wachgerufenen Eigenschaften dieser Körper auf die zu gerbende Haut einwirken und endlich den

Tanningehalt der ersteren durch den Austausch der Flüssigkeiten den Hautgebilden zuströmen.

So einfach und zweckentsprechend dieses Verfahren, so haltbar und gut das dadurch erzielte Fabrikat auch immerhin wird, einem Vorwurfe konnte diese allerdings empirische Methode sich nicht entziehen, nämlich dem der großen Zeitdauer und deren Nachtheil. Man wollte vor allen Dingen schneller gerben! Man erkannte, daß der Tanningehalt so geschaffener Brühen, dem auszunutzenden Gerbstoffe entsprechend, in seiner Stärke nur ein begrenzter ist, daß derselbe im Laufe des Gerbeprozesses sich abschwächt, jedes Aufbessern desselben, jedes Verstärken aber durch die Art und Weise, wie man der Haut dieses Tannin zuwendete mit großen Schwierigkeiten verbunden ist. Man fand ferner, daß die zum Gerben benutzten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien auf solche Weise ihren Gehalt an Gerbstoff nicht vollständig während des Gerbeprozesses hergeben, und suchte für dieselbe eine rationellere Verwerthung.

Nach dem Prinzip der Schnellgerbmethoden soll, um ein Garmachen der reingemachten Blöße in kürzester Zeit zu ermöglichen, das Moment eintreten, daß die der Haut zufließende Tanninlösung in ihrem Gehalt stets wachsend überaus kräftig sein muß.

Deshalb traten in der Lohgerberei an Stelle der bis dahin gegebenen, mit Wasser stark übergossenen tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien die aus denselben gewonnenen Extracte. Man schaffte sich dieselben nicht etwa wie bisher auf kaltem Wege durch das Auslaugen dieser Stoffe in unmittelbarer Berührung mit der zu gerbenden Haut, sondern wie es die Gerber-Zeitung, Organ deutscher Gerber, öfter und namentlich im Jahrgang XI und XII sehr eingehend besprochen, in besonderen Extract-Apparaten und selbst unter Anwendung erhöhten Dampfdruckes, und gewann

dadurch nicht nur eine überaus concentrirte Tanninlösung, sondern auch eine bessere Ausnutzung des auszulaugenden Gerbstoffes. Es wurden ferner hierdurch dem Gerber die Mittel zur Hand gegeben, eine stets gleichmäßig stärker werdende Tanninlösung in der concentrirtesten Form der gerbenden Haut kalt zuzuführen und jede Abgabe ihres Tanningehaltes an dieselbe sofort mit leichter Mühe zu ersetzen. Jedoch die Verwendung solcher Extracte muß in der Praxis eine dem voranschreitenden Gerbeprozesse zeitgemäße sein, ihr Gehalt aber auch den Bedingungen des letzteren entsprechen, d. h. es müssen diese Brühen nicht nur Tannin zur richtigen Zeit und in richtigem Maße, sondern auch gährungsfähige Momente mit sich führen; denn wir wissen, daß im Anfange des Gerbeprozesses lohgarer Leder der Haut nur Spuren Tannins zufließen dürfen, ferner aber die gährungsfähigen Momente es sind, welche auf die Gebilde der Haut ebenfalls ihre Wirkung äußern, und daß in manchen Fällen, wie namentlich bei der Herstellung der Sohlleder, diese sogar eine dem eigentlichen Gerbeprozeß vorauseilende ist. Nur die durch den natürlichen Verlauf des Gerbeprozesses richtig vorbereitete, „in ihren Primitiv-Bündeln bereits erhärtete" Haut ist befähigt, unbeschadet der Güte des aus ihr herzustellenden Fabrikates, starke Dosen-Tannin bis zu ihrer völligen Sättigung aufzunehmen; war dies der Fall, dann ist hier der Ort, wo starke tanninhaltige Extracte mit Vortheil selbst bei der Herstellung guter Sohlleder zu verwenden sind.

Wird bei Verwendung solcher Extracte gefehlt, so geht während des Gerbeprozesses eine chemische Umwandlung nur mit den Albuminaten der Haut vor sich. Diese Umwandlung vollzieht sich allerdings sehr rasch, allein, wie uns aus Ver-

suchen bekannt, schrumpft die in Berührung mit starker Tanninlösung gebrachte unvorbereitete Haut stark zusammen; die leimgebende Substanz wird bei diesem raschen Verlauf des Gerbeprozesses nur wenig in Mitleidenschaft gezogen und kann sich während desselben weder zur Aufnahme des Tannins vorbereiten, viel weniger sich mit demselben chemisch verbinden.

Soll demnach gutes lohgares Leder, namentlich Sohlleder, nur mit den Extracten tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien hergestellt werden, so müssen diese Auszüge nicht nur Tannin, sondern auch gährungsfähige Momente enthalten; sie dürfen ferner nicht urplötzlich auf die zu gerbende Haut einwirken, und ebenso muß zur richtigen Entwicklung ihrer Kräfte sowohl, als auch für den richtigen Verlauf des vorbereitenden, so wie des eigentlichen Gerbeprozesses hier das richtige Zeitmaß eingehalten werden. Wie schwierig, dies zu treffen, erweist sich bei der praktischen Durchführung dieser Schnellgerbmethode. Bekannt ist das Verfahren, die gerbende Haut in ihrem Tanningehalt stets stärker werdenden Brühen entgegenzuführen, die durch Abgabe ihres Tanningehaltes aber entkräftete Gerbbrühe den weniger gegerbten Häuten zufließen zu lassen. Die bis zur Erschöpfung ausgenutzte Flüssigkeit kehrt dann zu den Deplacirungsgefäßen zurück, durchströmt in umgekehrter Reihefolge bei den immer weniger ausgelaugten, tanninhaltigen Vegetabilien anfangend dieselben, beginnt mit Tannin geschwängert von Neuem ihren Kreislauf und erzielt so einen überaus raschen Verlauf des Gerbeprozesses. Aber, so genial die Anwendung eines solchen Verfahrens gedacht, so gleichmäßig die gerbende Flüssigkeit die Haut durchdringt, so trefflich gut die in Anwendung gebrachte Gerbbrühe auch bereitet, Eins fehlt der ganzen Sache, und zwar das richtige Zeitmaß. Es kommen nämlich die in der Gerbbrühe

enthaltenen tannin- und proteïnhaltigen Körper in ihren Momenten nicht zur richtigen Zeit zur Geltung und schaffen wohl ein gegerbtes, aber weiches Fabrikat, welches, oft schwammig lose in seinen Eiweißkörpern, in der leimgebenden Substanz aber nur wenig chemisch umgewandelt wurde.

Dem Prinzip der Schnellgerbmethode folgend, muß die der zu gerbenden Haut zufließende Brühe tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien nicht nur überaus kräftig sein, sondern auch das Moment eintreten, daß der Tanningehalt der letzteren durch und während des Gerbeprozesses sich um nichts verringern darf.

Jede Abgabe von Tannin durch den Vorgang des Gerbens, also durch Hinzutreten desselben zu den Gebilden der zu gerbenden Haut, ist gerechtfertigt, während eine Abnahme des Tanningehaltes dieser Brühen durch Zersetzung derselben, wenn diese auch durch die uns bekannten Vorgänge bedingt ist, nach dem Prinzip der jetzt in Rede stehenden Schnellgerbmethode als Verlust betrachtet wird. Extracte tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien, selbst nach Angabe von Lipowitz, unter 2 Atmosphären Ueberdruck bei 121° C. bereitet, aber, wenn auch nur vorübergehend, mit der atmosphärischen Luft in Berührung gebracht, tragen in sich gährungsfähige Momente, den Keim ihrer Selbstzerstörung durch Zersetzung, und dem soll entgegen getreten werden.

Wie sich der Tanningehalt der Gerbbrühe schon allein durch den Einfluß der atmosphärischen Luft vermindert, ergiebt folgender Versuch:

Lohbrühe, gewonnen aus der Rinde junger Eichen,

ergab nach der sorgfältig angestellten Analyse ein spezifisches Gewicht von 1,0132.

Dieselbe enthielt: Gerbsäure	1,887 %,
gelöstes Eiweiß resp. Proteïnstoffe .	0,232 %,
anderweitige organische stickstoffhaltige Körper	0,806 %,
Wasser 2c.	97,075 %.

Diese Brühe wurde durch stetiges Abträufeln der innigsten Berührung der atmosphärischen Luft ausgesetzt, das verdunstete Quantum aber durch Aufguß derselben concentrirten Lohbrühe ergänzt und nun nach längerer Zeit von Neuem untersucht. Dieselbe ergab:

ein spezifisches Gewicht von 1,0067.

Sie enthielt: Gerbsäure	0,817 %,
gelöste Eiweißkörper resp. proteïnhaltige Stoffe	0,062 %,
anderweitige organische stickstoffhaltige Körper	0,575 %,
und Wasser	98,546 %.

Dr. Ziurek, welcher diese Analyse gemacht, äußerte sich darüber folgendermaßen:

„Aus dieser Untersuchung geht deutlich hervor, daß diese Lohbrühe nicht durch die Verdunstung an der Luft, wie man voraussetzte, gehaltreicher an Gerbstoff geworden, sondern es ergab sich das Gegentheil. Es ging also bei diesem Verfahren durch den Einfluß der atmosphärischen Luft absolut Gerbsäure verloren. Durch die fortgesetzte Berührung mit der Luft wurde der Gehalt dieser Brühen progressiv dahin verändert, daß sich statt ihres ursprünglichen Gehaltes an Gerbsäure allmählich und zum großen Theil unlösliche und unwirksame Verbindungen, wie Gallussäure, Ellagsäure, Tannomelansäure und endlich Humuskörper gebildet haben."

Kommt nun in der Praxis ein solch inniges und un-

ausgesetztes Berühren der Gerbflüssigkeit mit atmosphärischer Luft nicht vor, so sind uns doch Fälle bekannt, wo durch tagelanges und stetiges Bewegen von Kalbfellen in sogenannten Trudelfässern, ohne erneuerten Zusatz von Lohe, Aehnliches vor sich gegangen war. Die so behandelten Felle erschienen dunkel gefärbt; die Lohbrühe selbst aber, in welcher sie sich bewegten, war schal und abgefallen, ihr Gehalt an Gerbsäure fast Null.

Aber nicht nur der Einfluß der atmosphärischen Luft wirkt zerstörend auf den Tanningehalt der zum Gerben benutzten Brühen, sondern der unausbleibliche und stets voranschreitende Gährungsprozeß der darin enthaltenen Albuminate und Proteïnkörper hilft denselben mit zerstören und hemmt das schnelle Voranschreiten der Tanninverbindung mit den Hautgebilden.

Es ist vielfach nicht nur von Praktikern, sondern auch von Fachgelehrten darauf hingewiesen worden, daß bei der gewöhnlichen Verwendung tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien während des Gerbeprozesses durch Zersetzung Tannin verloren geht, welches der zu gerbenden Haut nicht zu Gute kommt. So z. B. gab die Zeitung für Lederhandel und Lederfabrikation I. Jahrgang Nr. 10 darüber schätzenswerthe Beiträge, gestützt auf praktisch durchgeführte Ermittelungen. Professor Duffauce sprach sich in neuester Zeit von der Redaction des Sh. and L. Reporter über diesen Gegenstand befragt, dahin aus, daß es eine allen praktischen Gerbern wohlbekannte Thatsache sei, daß bei regulärer Operation ein beträchtlicher Theil Gerbestoff verloren geht; kaum die Hälfte des aufgewendeten Tannins wird von den Häuten absorbirt. Gleichzeitig gab Derselbe vor, ein Mittel zu besitzen, welches hier Abhülfe schaffe. Gleiches geschah von Lipowitz; siehe „Gerberzeitung" IX. Jahrgang Nr. 36.

Der Gruud dieser Erscheinung liegt darin, daß Brühen

tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien, gleichviel auf welche Weise dieselben hergestellt werden, in Gährung übergehen. Schloßberger „Organische Chemie" 1860, Seite 210, u. A. weisen auch darauf hin, daß Gerbsäure durch Mitwirkung von Fermenten zerfällt. Es bildet sich in diesen Brühen Hefe, das Produkt der neuen Organisation eines organischen Körpers.

Jul. Otto sagt in seinem Werk über Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation von der Hefe: „Kein unbefangener Naturforscher redet jetzt noch der generatio spontaneo oder aequivoca das Wort, Alles spricht gegen sie. Hefe bildet sich in einer Flüssigkeit nur, Gährung tritt nur in einer geeigneten Flüssigkeit ein, wenn mindestens eine Hefenzelle vorhanden ist, oder wenn sie Keime oder Sporen enthält, welche sich zu Hefenzellen entwickeln können."

In unserer kalt hergerichteten tannin- und proteïnhaltigen Flüssigkeit befinden sich deren sicher; sie sind überall in der Luft verbreitet und fallen in unsere sorgfältig unter dem Abschluß der atmosphärischen Luft bei + 121° C. bereitete Brühe, sobald dieselbe in Gebrauch genommen und mit der atmosphärischen Luft in Berührung kommt. Dort entwickeln sie sich, selbst bei Anwendung der Luftpumpe; sie bringen die Flüssigkeit in Gährung, selbst wenn durch die Entziehung der atmosphärischen Luft Schimmelbildung vermieden wird. Also nicht der Sauerstoff, sondern diese Keime sind es, welche die Gährung einleiten. Diese von William Harvey 1651 zuerst ausgesprochene Entwickelungstheorie wurde später von Schulze, Dusch, Schwann, Helmholtz, Schröder, Pasteur u. A. durch die umfassendsten Versuche bestätigt und sind die schlagendsten Beweise für die Wahrheit des zuletzt Gesagten erbracht. Beiläufig sei hier bemerkt, daß die speciellen Arten der Gährung selbst nach den wesentlichsten Zersetzungsprodukten, welche dabei entstehen, benannt werden,

und so redet man beispielsweise von einer Alkoholgährung einer Essiggährung, einer Milchsäuregährung, einer Buttersäuregährung ꝛc., die ersteren durch die Sporen der Pilzbildung, letztere hingegen durch den thierischen Organismus der Vibrionen veranlaßt. Daß alle diese Körper bei längerem Stehen im Wasser in Fäulniß übergehen, ist ebenso bekannt, auch daß sie auf andere Weise zu zerstören sind.

Es lag demnach wohl nahe, daß das Prinzip der Schnellgerbmethoden sich des hier besprochenen Factums bemächtigte, und Mittel in Anwendung zu bringen suchte, welche den Keim der Gährung von den zum Gerben benutzten tannin- und proteïnhaltigen Brühen fern halten, jede Fortbildung unterdrücken sollten. Es war nicht gelungen, vermittelst der Luftpumpe dies zu erreichen; ebenso wenig erzielte die unter der Absperrung der atmosphärischen Luft bereitete Gerbbrühe tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien das gewünschte Resultat. Es wurde durch das letzte Verfahren allerdings ein großer Theil gährungsfähiger Momente aus diesen Brühen fern gehalten, jedoch es galt noch, durch chemische Mittel das Auftreten und Weiterbilden der Pilze und Vibrionen gänzlich zu unterdrücken.

Aetherische Oele und brenzliche Stoffe hemmen den Verlauf der Gährung. Naphtalin in Fuselöl gelöst zu 1 : 10 zerstört die Kleinsporen ohne Benachtheiligung der Gerbsäure. Metallsalze verhindern jene gänzlich dadurch, daß sie auf den Inhalt der Hefenzellen einwirken, diese und die Albuminate und die Proteïnsubstanzen der Flüssigkeit caaguliren. Von diesen den Zweck erreichenden Mitteln sind solche auszuschließen, welche die Gerbsäure gleichzeitig zersetzen oder von derselben gefällt werden. Aus diesem Grunde kann, beispielsweise angeführt, das wegen seiner gährungs- und fäulnißwidrigen Kraft so sehr empfohlene neutrale chlorwasserstoffsaure Chinin hier nicht Verwendung finden.

Werden die richtigen Stoffe in Anwendung gebracht, so erreicht man in Hinsicht der unterdrückten Gährung Ausgezeichnetes; ja es verliert sogar die so behandelte tannin- und proteïnhaltige Brühe z. B. durch Gaben von Carbolsäure mehr oder weniger die Fähigkeit, Schimmel zu bilden.

Selbst der Fall tritt ein, daß, durch Zusätze gährungswidriger Stoffe, die Gerbbrühe tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien in ihrer Wirknng, den Leim zu fällen, anscheinend zunimmt. Diese Eigenschaften sind es, die in den Geheimmitteln Derjenigen liegen, welche dem Gerber versichern, lohgares Leder in kürzerer Zeit als bisher und mit geringerem Aufwand an Tannin herstellen zu wollen.

Sehr belehrend sind in dieser Hinsicht z. B. Versuche, angestellt mit einer tannin- und proteïnhaltigen Brühe unter Zusatz geringer Dosen von Queckſilberchlorid. Hierbei wurde jede Organisation der Gährung sofort unterdrückt; die Müller'sche Analyse, bei Prüfung der Flüssigkeit auf den Gehalt an Gerbsäure, ergab beispielsweise bei einer der vielen dieserhalb gemachten Untersuchungen im Anfang des Versuches 3,92 %, am Ende derselben aber 7,20 %, also anscheinend 3,28 % Zunahme. Wir sagen anscheinend; denn nicht an Gerbsäure hatte die Flüssigkeit zugenommen, wohl aber, durch Zusatz jenes Metallsalzes, an Fähigkeit gewonnen, Leim zu fällen.

Riot empfahl, mit Zusätzen von Fruchtzucker oder Bierhefe tanninhaltige Brühen bei + 12—15° C. gähren zu lassen. Es soll hierdurch der Tanningehalt dieser Brühen geläutert werden und die Eigenschaft verlieren, sie zu zersetzen. Um einem ferneren Zersetzen tanninhaltiger Brühen vorzubeugen, ist in neuester Zeit ein Verfahren angewendet worden, darin bestehend, durch Einmaischen fein zertheilter tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien vor ihrem

Extrahiren jede weitere Zersetzung der ausgelaugten Flüssigkeit zu verhüten. Die gährungsfähigen Momente wurden durch den Maischprozeß einer weinigen Gährung zugeführt. Sobald dieselbe erreicht, wird die sich in Gährung befindende Masse ausgelaugt, und soll die so gewonnene Gerbbrühe stets süß und frei von Gallussäure bleiben. Vgl. Sh. and L. Reporter vom 6. Mai 1869.

Jedoch, wenn es nun auch gelingt, durch Einhalten der zuletzt genannten Wege die Brühen tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien sich nicht zersetzen zu lassen, so ist uns ja bekannt, daß gerade die während des Gerbeprozesses sich bildenden Zersetzungsprodukte der Proteïnkörper dieser tannin- und proteïnhaltigen Gerbstoffe es sind, welche eine so gewaltige und nothwendige Rolle bei der Herstellung lohgarer Leder spielen. Werden diese gährungsfähigen Momente der gerbenden Flüssigkeiten von vorn herein gänzlich entzogen, wird die Bildung ihrer Zersetzungsprodukte während des Verlaufes des Gerbeprozesses in ihnen vollständig unterdrückt, so fallen sämmtliche, allein durch sie hervorzurufenden vorbereitenden Vorgänge des Gerbeprozesses in dieser so componirten Gerbbrühe von selbst weg. Es kann dann aber auch, wie oft nachgewiesen, nur ein einseitiges Einwirken des Tannins auf die Eiweißkörper der Haut stattfinden, während die in der Haut lagernde, ungelöst gebliebene leimgebende Substanz hierbei in nichts berührt wird.

Ueberall also, wo die leimgebende Substanz der Haut durch den Prozeß des Gerbens in Mitleidenschaft gezogen werden soll, untersagt sich die Benutzung gährungswidriger Stoffe und das zuletzt angegebene Verfahren, somit das Befolgen dieser Schnellgerbmethode von selbst.

Als drittes Moment gilt, daß der Tanninlösung keine Stoffe innewohnen dürfen, welche das Eindringen der ersteren in die zu gerbende Haut und somit den Austausch der Flüssigkeiten mechanisch hemmend erschweren.

Bei der Herstellung tanninhaltiger Extracte wird durch das Auslaugen tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien nicht nur der Tanningehalt derselben, sondern es werden auch andere lösliche Stoffe, wie Harze, Pflanzenschleim, Farbestoffe u. dgl., ausgelaugt und sind in dem gewonnenen Extracte enthalten.

Jede Verwendung eines solchen Extractes hat den großen Nachtheil, daß die darin gelösten Stoffe sich gleichzeitig mit dem Tanningehalt in die äußeren Hautschichten einschwemmen, darin ablagern und so den Austausch der Flüssigkeiten mechanisch erschweren, ferner sich leicht zersetzen und als sogenannte Essigbildner ihren üblen Einfluß chemisch nicht nur auf die Gebilde der rohen Haut, sondern auch auf die tanninhaltige Brühe ausüben, erstere in ihren Eiweißkörpern lösend, letztere in ihrem Tanningehalt zersetzend, und so ein dunkelgefärbtes, oft schwammiges, umgekehrt aber auch sprödes Leder erzeugen.

Um diesem Uebelstande aus dem Wege zu gehen, ist es nöthig, aus solcher Tanninlösung vor ihrer Verwendung diese dem Gerbeprozeß nachtheiligen Stoffe durch Auswaschen zu entfernen, und eignen sich hierzu ganz besonders ätherische oder empyreumatische Oele, sowie den Pflanzenschleim und den Farbestoff fällende, den Tanningehalt aber nicht beeinflussende Substanzen. Den Beweis, welche Erfolge man auf diesem Wege erreichen kann, liefert der im Handel vorkommende, dunkel gefärbte, reich mit den oben angeführten Stoffen geschwängerte Hemlockextract, welcher, zweckentsprechend behandelt, seine Harze, Pflanzenschleim und Farbestoffe fast gänzlich verliert, als eine klare Flüssigkeit von heller Bier-

farbe erscheint und bei Anwendung in dieser Form dem fertigen Fabrikate keine nachtheiligen Eigenschaften giebt.

Selbst der so harzreiche Absud von Tannenzapfen läßt sich auf diese Weise vollständig entharzen, ein allerdings für den Gerber werthloses Experiment.

Das vierte und letzte Moment schließt in sich, daß die zum Gerben benutzte Tanninlösung keine Stoffe enthalte, welche durch größere Affinität zu den Gebilden der Haut sich chemisch der raschen Verbindung der letzteren mit der Gerbsäure hemmend entgegenstellen. Säuren, durch die Vorgänge des Gerbeprozesses bedingt, durch die gährenden Proteïnkörper tanninhaltiger Vegetabilien hervorgerufen, besitzen zu den Gebilden der Haut eine größere Affinität als die Gerbsäure, und stellen sich der Verbindung derselben mit der ersteren erschwerend entgegen. Das zuletzt Angeführte wird durch folgenden Versuch bestätigt.

Man nehme drei Reagensgläschen a, b, c. Gläschen a enthalte oben concentrirte Gerbsäure und unten klares Wasser. Im Gläschen b befinde sich oben Gerbsäure und unten mit Buttersäure geschwängertes Wasser. Im Gläschen c sei unten verdünnte Buttersäure, oben aber mit derselben gemischte Tanninlösung. In allen dreien lagert in der Mitte zwischen der oberen und der unteren Flüssigkeit Eiweiß.

Es wird nun Folgendes vor sich gehen: In demselben Zeitmaß, wie das Eiweiß im Gläschen a sich gerinnend der Tanninlösung nach oben zuwendet, wird in b das Eiweiß coagulirend nach unten der Buttersäurelösung zu sich senken, während im Glase c das Eiweiß oben wie unten gerinnt,

ein Nachdringen der darüber befindlichen Gerbsäure aber nur höchst langsam und unvollkommen vor sich geht.

Es ergiebt sich hieraus, daß die Behauptung der Fachgelehrten, ein Ueberführen der rohen Haut zu Leder gehe durch „süße Extracte" rascher vor sich, als wenn letztere Säurungsstufen in Gährung begriffener Proteïnkörper enthalte, richtig ist; jedoch das so gewonnene Fabrikat wird nur in seinen Eiweißkörpern, nicht aber in seiner leimgebenden Substanz eine Gerbung in ihrer Vollendung aufweisen und sich als ein dem Wasser leicht zugängliches, oft sehr schwammiges Fabrikat ergeben. Die Praxis bestätigt, daß mit reiner Gerbsäure allein ein für den Consum gutes Leder nicht herzustellen ist.

Die erste Aufgabe, welche nach unserer Auffassung sich die Schnellgerbmethoden dem Prinzip nach zu stellen hatten, ging dahin:

„die Vorgänge des eigentlichen Gerbeprozesses mit den bisher benutzten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien in einer wesentlich kürzeren Zeitfrist als bisher und mit Ersparniß an diesen Stoffen zu ermöglichen".

Die von uns hier wiedergegebenen sorgfältigsten Forschungen führen zu dem Schluß, daß:

„überall, wo außer den Eiweißkörpern auch die leimgebende Substanz der Haut durch die Vorgänge des Gerbeprozesses in Mitleidenschaft gezogen und für den eigentlichen Gerbeprozeß empfänglich gemacht werden soll, um sich mit dem Tanningehalt dieser tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien während des Gerbeprozesses chemisch

zu verbinden, es der Zeit bedarf, und nur die nutzlose Zeitverschwendung sowie die Stoffvergeudung erspart werden kann; das Verhalten der leimgebenden Substanz zu dieser chemischen Verbindung aber allein das größere oder geringere Zeitmaß des Gerbeprozesses und die in Anwendung zu bringenden Mittel, um den letzteren sich vollziehen zu lassen, bedingt.

Treten wir jetzt zu dem von uns als zweite Aufgabe der Schnellgerbmethoden Hingestellten, nämlich: „statt der bisher gebrauchten theuren tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien andere, vielleicht billigere Stoffe zu finden, welche in ihrer Verwendung Dasselbe und wo möglich noch in merklich kürzerer Zeitfrist leisten, als die ersteren".

Es gilt hier Stoffe zu finden, welche nicht allein die Eiweißkörper, sondern auch die leimgebende Substanz der Haut durch den Prozeß des Gerbens chemisch umwandeln und so die rohe Haut zu einem für den Consum brauchbaren Leder umformen; denn Stoffe, welche das erstere zu Wege bringen, also während des Gerbeprozesses nur die Eiweißkörper der Haut coaguliren, haben wir genugsam kennen gelernt und auch dabei erfahren, daß die durch sie erzielte Fertigstellung der rohen Haut zu Leder sich stets in einer sehr kurzen Frist vollzieht.

Es ist somit auch hier wiederum nur das Verhalten der leimgebenden Substanz während des Gerbeprozesses zu diesen Stoffen, welches allein bei der Wahl derselben den Ausschlag giebt.

Es wäre demnach die zu behandelnde Frage dahin zu präciſiren:

„Giebt es außer den tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien auch noch andere Stoffe,

welche eine gleiche Wirkung wie diese auf die leimgebende Substanz der rohen Haut während des Gerbeprozesses äußern?"

Wie uns bekannt, ist die Wirkung dieser tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien bei den Vorgängen des Gerbeprozesses auf die leimgebende Substanz der Haut zweierlei Art, nämlich eine vorbereitende und eine vollendende. Durch die erstere Art soll die leimgebende Substanz der Haut mittelst der Produkte gährender Proteïnkörper gelöst, d. h. vorbereitet werden für die zweite Wirkung, welche in der chemischen Verbindung der gelösten leimgebenden Substanz mit dem Tannin besteht und nur mit der gelösten leimgebenden Substanz vor sich gehen kann.

Was nun den ersteren dieser beiden streng geschiedenen, aber unausgesetzt hinter einander sich vollziehenden Vorgänge anbelangt, so wissen wir, daß nur die Produkte der in Gährung begriffenen Proteïnkörper dieser Gerbstoffe es sind, welche zweckentsprechend auf die behandelnde leimgebende Substanz einwirken. Buttersäure ist es, welche neben andern Säuren hier das Erwünschte leistet und die leimgebende Substanz durch Lösung derselben für den weiteren Verlauf des eigentlichen Gerbeprozesses vorbereitet. Es wäre somit in erster Linie zu ermitteln, ob die Produkte dieser Gährung nur aus den durch ihren Tanningehalt so theuren tannin- und proteïnhaltigen Gerbstoffen zu erhalten?

Die Antwort ist leicht gegeben:

Finden sich auch die nöthigen gährungsfähigen Momente in andern Vegetabilien nicht so ausgesprochen vor, wie in den tannin- und proteïnhaltigen, so ließen die während des Gerbeprozesses aus den letzteren sich bildenden Produkte ihrer Gährung sich doch künstlich nachbilden. Selbst die

während des Gerbeprozesses mit tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien sich bildende „Butterſäure" läßt sich auf anderem Wege darstellen. Es dürften somit Zusätze der so bereiteten Produkte der Gährung dieselbe Wirkung auf die leimgebende Substanz äußern, wie diejenigen der tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien, wenn die ersteren der gerbenden Flüssigkeit nur im richtigen Maße und zur gehörigen Zeit zufließen.

Allein hieran würde wahrscheinlich unsere Kunst scheitern und das der schwellenden wie der zu gerbenden Haut zu gebende Maß der Säuren und anderer Zersetzungsprodukte der Menge wie der Zeit nach kaum zu treffen sein.

Doch gesetzt, auch dies gelänge. Es solle möglich sein, daß die leimgebende Substanz der zu gerbenden Haut auf diesem künstlichen Wege wohl vorbereitet werde, um sich während des ferneren Gerbeprozesses regelrecht mit dem in Anwendung zu bringenden, neu zu findenden Gerbestoff chemisch zu verbinden, so tritt, wollen wir statt der bisher gebrauchten theuren tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien andere, wo möglich billigere Stoffe nehmen, jetzt die Frage an uns heran:

„Ist ein Stoff vorhanden, welcher sich mit der gelösten leimgebenden Substanz chemisch zu einem solchen balgartigen, häutigen und soliden Niederschlag verbindet und dadurch ein für den Consum ebenso brauchbares Leder liefert, wie es durch die Gerbsäure jener tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien geschieht?" Denn nur die Gerbsäure ist es, welche in den tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien das eigentlich gerbende Moment abgiebt, während die verschiedenen Resultate verschiedener vegetabilischer Gerbstoffe nur in der Beimischung fremder Stoffe zur Gerbsäure beruhen.

Diese Frage kann nur durch vorzunehmende Reactionen mit der gelösten leimgebenden Substanz entschieden und das so Gefundene durch Versuche an der zu gerbenden Haut bestätigt werden.

Sprechen wir von dem uns in dieser Beziehung Bekannten.

Wir hatten bereits, als wir die Vorgänge des Treibens der zu Sohlleder bestimmten Haut besprachen, darauf hingedeutet, daß ein Unterschied zwischen dem durch Kochen gewonnenen Leim und der durch die Säuren des Schwellprozesses gelösten leimgebenden Substanz bestehe. Wir werden später nochmals darauf zurückkommen, machen aber hier aufmerksam, daß, um diesen Unterschied so recht zu constatiren, die nun folgenden Reactionen in ihren Ergebnissen auf durch Buttersäure gelöste leimgebende Substanz und auf durch Kochen gewonnenen Leim vermerkt sind.

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
A. Nicht-Metalle; einfache Körper als Gas in beide Lösungen geleitet.		
Sauerstoff	keine Trübung	keine Trübung
Stickstoff	keine Trübung	keine Trübung
Chlor	weiße Trübung	weiße Trübung
Wasserstoff (jetzt zu den Metallen zählend)	keine Trübung	keine Trübung.
B. Nicht-Metalle in Verbindung mit Sauerstoff.		
Kohlensäure	keine Trübung	keine Trübung
Schweflige Säure	keine Trübung	keine Trübung
Schwefelsäure	keine Trübung	keine Trübung
Phosphorsäure	keine Trübung	keine Trübung
Pyrophosphorsäure	geringe Trübung	keine Trübung.

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
Chlorwasserstoffsäure	als trockenes Gas in die Lösung geleitet, bläulicher Schein	keine Trübung
Jodwasserstoffsäure	Ausscheidung von Jod	keine Trübung
Bromwasserstoffsäure	gelbliche Färbung	keine Trübung.
	C. Als Salze.	
Jodkalium	geringe fadenförmige Ausscheidung, welche je nach dem Erwärmen verschieden	Trübung
Jodnatrium	geringe fadenförmige Ausscheidung, beim Erwärmen verschieden	Trübung
Jodammonium	starke Trübung	schwache Trübung
Bromkalium	faserige Ausscheidung	kaum bemerkbare Trübung
Bromnatrium	Trübung	keine Trübung
Brommammonium	starke Trübung	wenig getrübt
Chlorkalium	keine Trübung	keine Trübung
Chlornatrium	keine Trübung	keine Trübung
Chlorammonium	geringe Trübung	keine Trübung
Chlorantimon	geringer Niederschlag	geringer Niederschlag
weinsaures Antimonoxydkali	Trübung	keine Trübung
traubensaures Ammoniak-Antimon	Trübung	keine Trübung
schwefelsaures Natron	keine Trübung	keine Trübung
zweifach schwefelsaures Natron	Trübung	schmutzig-weiße Fällung

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
schwefelsaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
schwefelsaures Ammoniak	geringe Trübung	keine Trübung
saures schwefelsaures Kali	Trübung	ziemlich starke Fällung
phosphorsaures Natron	keine Trübung	keine Trübung
phosphorsaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
phosphorsaures Ammoniak	keine Trübung	keine Trübung
pyrophosphorsaures Natron	Trübung	kaum bemerkbare Trübung
pyrophosphorsaures Kali	Trübung	
pyrophosphorsaures Ammoniak	ziemlich starke Trübung	geringe Trübung
kieselsaures Kali	Trübung	coagulirte Leimlösung
kieselsaures Natron	Trübung	starke Ausscheidung
Kieselfluorkalium	starke Trübung	starke Trübung
Kieselfluornatrium	geringe Trübung	Fällung des Leims.

D. Metalle als Metalloxyde und Salze.

Kali	keine Trübung	keine Trübung
Natron	keine Trübung	keine Trübung
Ammoniak	keine Trübung	keine Trübung
Aetzbaryt	schwache Trübuug	keine Trübung
Aetzkalk	keine Trübung	keine Trübung
kohlensaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
kohlensaures Natron	keine Trübuug	keine Trübung
kohlensaures Ammoniak	schwache Trübung	kaum bemerkbare Trübung
Eisensäure	starke Trübung, beim Erwärmen dunkel werdend	keine Trübung
Mangansäure	Trübung, beim Erwärmen sich schwärzend	keine Trübung

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
Chromsäure	fadenförmige Ausscheidung	Trübung
schwefelsaures Eisenoxydul	Ausscheidung	keine Trübung
schwefelsaures Eisenoxyd	Ausscheidung	keine Trübung
Eisenchlorür	starke Trübung	keine Trübung
Eisenchlorid	starke Trübung	keine Trübung
essigsaures Eisenoxyd	kräftige Fällung	keine Trübung
salpetersaures Eisenoxyd	kräftige Fällung	keine Trübung
apfelsaures Eisenoxyd	dunkler fadenförmiger Niederschlag	keine Trübung
milchsaures Eisenoxyd	kräftige Fällung	keine Trübung
schwefelsaures Eisenoxydul mit schwefelsaurem Ammoniak	Fällung	kaum bemerkbare Trübung
pyrophosphorsaures Eisenoxyd mit citronensaurem Ammoniak	starke Trübung	keine Trübung
Eisenjodür	starke Fällung	Trübung
Eisenjodid	starke Fällung	Trübung
weinsteinsaures Eisenoxydkali	fadenförmige Ausscheidung	keine Trübung
rothes Blutlaugensalz	faseriger Niederschlag	keine Trübung
gelbes Blutlaugensalz	kräftige Ausscheidung	keine Trübung
Nitrokaliumeisencyanid	starke Trübung	kaum bemerkbare Trübung

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
Manganſäure	nicht ganz ſo ſtarke Trübnng wie bei Eiſenſäure	keine Trübung
Manganchlorür	ſtarke Trübung beim Erwärmen	keine Trübung
Manganchlorid	geringe fadenförmige Ausſcheidung	keine Trübung
eſſigſaures Manganoxyd	ſchwache Trübung	keine Trübung
übermanganſaures Kali	ſtarke Fällung	Entfärbung
ſchwefelſaures Manganoxydul	Ausſcheidung wie beim Eiſen	keine Trübung
ſalpeterſaures Manganoxyd	fadenförmige Ausſcheidung	keine Trübung
Chromſäure	Trübung	ſchwache Trübung
einfach chromſaures Kali	ſchwache Fäden	keine Trübung
zweifach chromſaures Kali	fadenförmiger Niederſchlag	keine Trübung
chromſaures Ammoniak	ſchwache Trübung	keine Trübung
Chromalaun	ſchwache Ausſcheidung	Trübung
eſſigſaures Natron	keine Trübung	keine Trübung
eſſigſaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
eſſigſaures Ammoniak	keine Trübung	keine Trübung
eſſigſaure Magneſia	keine Trübung	keine Trübung
ſalpeterſaure Magneſia	keine Trübung	keine Trübung
ſchwefelſaure Magneſia	keine Trübung	keine Trübung
ſchwefligſaure Magneſia	keine Trübung	keine Trübung
Chlormagneſium	keine Trübung	keine Trübung
Chlorcalcium	keine Trübung	keine Trübung
eſſigſaurer Kalk	keine Trübung	keine Trübung
ſalpeterſaurer Kalk	keine Trübung	keine Trübung
Chlorbarium	keine Trübung	keine Trübung

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
salpetersaurer Baryt	weiße Trübung	keine Trübung
essigsaurer Baryt	weiße Trübung	keine Trübung
Chlorstrontium	Trübung	Trübung
salpetersaures Strontian	Trübung	Trübung
Alaun	keine Trübung	keine Trübung
essigsaure Thonerde	Trübung	keine Trübung
schwefelsaures Kupferoxyd	schwache Trübung	keine Trübung
salpetersaures Kupferoxyd	kaum bemerkbare Trübung	keine Trübung
essigsaures Kupferoxyd	kaum bemerkbare Trübung	keine Trübung
Kupferchlorür	kaum bemerkbare Trübung	keine Trübung
Kupferchlorid	Trübung	keine Trübung
schwefelsaures Kupferoxyd mit schwefelsaurem Ammoniak	keine Trübung	keine Trübung
schwefelsaures Zinkoxyd	keine Trübnng	keine Trübung
essigsaures Zinkoxyd	Trübung	keine Trübung
salpetersaures Zinkoxyd	keine Trübung	keine Trübung
Chlorzink	geringe Trübung	geringe Trübung
Zinnchlorür	starke Trübung	schwache Trübung
Zinnchlorid	starke Trübung	schwache Trübung
salpetersaures Queckfilberoxydul	Trübung	schwache Trübung
schwefelsaures Queckfilberoxyd	Trübung	geringe Ausscheidung
essigsaures Queckfilberoxyd	Trübung	schwache Trübung
Sublimat	fadenförmige Ausscheidung	geringe Trübung
essigsaures Bleioxyd	keine Trübung	keine Trübung

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
basisch essigsaures Bleioxyd	keine Trübung	keine Trübung
salpetersaures Silberoxyd	reichlicher Niederschlag	starker Niederschlag
essigsaures Silberoxyd	reichlicher Niederschlag	starker Niederschlag
Platinchlorid	schwacher Niederschlag	starker Niederschlag.

E. Organische Säuren.

Essigsäure	kein Niederschlag	kein Niederschlag
Benzoësäure	kein Niederschlag	kein Niederschlag
Crysaminsäure	fadenförmige Ausscheidung	starke Trübung
Pikrinsäure	keine Fällung	faseriger Niederschlag
Citronensäure	keine Trübung	keine Trübung
Weinsteinsäure	keine Trübung	keine Trübung
Kleesäure	keine Trübung	keine Trübung
Ameisensäure	keine Trübung	keine Trübung
Gallussäure	keine Trübung	keine Trübung
Gerbsäure	starker balgartiger und solider dickhäutiger Niederschlag	häutiges Gerinsel
Oxyphensäure	starker, compacter Niederschlag	weniger häutige, aber starke Fällung
Milchsäure	keine Trübung	keine Trübung
Apfelsäure	keine Trübung	keine Trübung
Bernsteinsäure	schwache Trübung	keine Trübung
Harnsäure	keine Trübung	keine Trübung
Hippursäure	keine Trübung	keine Trübung
Terebinsäure	starke Fällung	Trübung
Brenzweinsäure	keine Trübung	keine Trübung
Korksäure	keine Trübung	keine Trübung.

F. Die Salze der organischen Säuren.

Chrysaminsaures Kali	Trübung	geringer Niederschlag
chrysaminsaures Natron	Trübung	geringer Niederschlag

Reagens.	Gelöste leimgebende Substanz.	Leimlösung.
chrysaminsaures Ammoniak	Trübung	geringer Niederschlag
pikrinsaures Kali	starke Fällung	weniger starker Niederschlag
pikrinsaures Natron	starke Fällung	weniger starke Fällung
pikrinsaures Ammoniak	starke Fällung	schmutzig gelber Niederschlag
weinsteinsaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
weinsteinsaures Ammoniak	keine Trübung	keine Trübung
oxalsaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
ameisensaures Kali	keine Trübung	keine Trübung
ameisensaures Natron	keine Trübung	keine Trübung
carbolsaures Kali	ziemlich stark coagulirend	starke Trübung
carbolsaures Natron	ziemlich stark coagulirend	starke Trübung
Carbolschwefelsäure	starker, compacter Niederschlag	starke Fällung
Carbolsäure in Alkohol gelöst.	starke Trübung	Trübung
Carbolsäure in Essig gelöst	kein Niederschlag	Trübung.

G. Kohlenwasserstoffe.

Sämmtliche Kohlenwasserstoffe einschließlich der ätherischen Oele bringen die gelöste leimgebende Substanz wohl zum Ausscheiden, gehen aber mit derselben keine chemische Verbindung ein. Bei der Leimlösung tritt dies nicht ein.

H. Indifferente Stoffe.

Gummi	keine Trübung	keine Trübung
Rohrzucker	keine Trübung	keine Trübung
Traubenzucker	keine Trübung	keine Trübung
Mannit	keine Trübung	keine Trübung
Bassorin	keine Trübung	keine Trübung
Pflanzenschleim	keine Trübung	keine Trübung
Glycerin	keine Trübung	keine Trübung

durch Säuren in eine lösliche Form gebracht wie z. B. schwefelsaures Salicin, schwefelsaures Chinin 2c., geben mit der gelösten leimgebenden Substanz einen Niederschlag, mit Leimlösung aber nicht.

Diese mit großer Sorgfalt und mit Interesse für die Sache von Huguenel durchgeführten Reactionen lassen sehr deutlich erkennen, welche große Verschiedenheit in der Wirkung des Reagens liegt, insofern das letztere der gelösten leimgebenden Substanz oder der Leimlösung entgegentritt. In vielen Fällen zeigt die gelöste leimgebende Substanz weit mehr Empfindlichkeit als die Leimlösung, aber auch umgekehrt stellt sich der Fall ein, daß Reagentien wohl eine Wirkung auf Leim markirten, ohne gleiche Wirkung auf die gelöste leimgebende Substanz auszuüben.

Wir haben das Factum deshalb nochmals hervorgehoben, um der irrigen Anschauung zu begegnen, daß alle Stoffe, welche die Leimlösung tangiren, auch das Vermögen in sich tragen müssen, gleiche Wirkung auf die gelöste leimgebende Substanz auszuüben. Weder die gelöste leimgebende Substanz, noch der Leim liegen als solche in der rohen Haut; wir finden darin nur die zwischen den Zellen liegende Fasermasse, das sogenannte Bindegewebe. Nur die Art der Behandlung läßt aus derselben die für den Gerber so wichtige „gelöste leimgebende Substanz", oder den für andere Zwecke so nöthigen „Leim" hervorgehen, beide in ihrem Verhalten gegen gleiche Reagentien oft sehr von einander abweichend.

Die zuletzt hingestellte Frage sollte durch vorzunehmende Reactionen mit der gelösten „leimgebenden Substanz" entschieden, das so Gefundene dann durch Versuche an der zu gerbenden Haut erprobt werden. Was die Reactions-Versuche anbelangt, so äußert sich Huguenel folgendermaßen:

„Nahe an 600 Reactionen von organischen und anorganischen Körpern sind vorgenommen, und von allen hat nur eine große Aehnlichkeit mit der durch Gerbsäure hervorgerufenen; es ist dies die Reaction mit Carbolschwefelsäure. Kocht man Phenylalkohol oder Carbolsäure mit concentrirter Schwefelsäure und löst das so gebildete schwarze Harz in heißem Wasser, entfernt die freie Schwefelsäure mit Kalk oder Chlorbaryum und dampft dann im Wasserbade ab, so bildet sich Carbolschwefelsäure. Die gleichzeitig auftretende Oxyphensäure nimmt wahrscheinlich an der Reaction auf die gelöste leimgebende Substanz Theil."

Ueber Oxyphensäure als Gerbmaterial bringt die Gerberzeitung 1870 Nr. 7 einen von Huguenel verfaßten, sehr interessanten Artikel, welcher darauf hinweist, daß der durch Oxyphensäure hervorgerufene Niederschlag gelöster thierischer Haut sich dem mit Tannin erzeugten anschließt und die Oxyphensäure die Fähigkeit besitzt, die reingemachte Blöße mit ungeheurer Schnelligkeit zu durchdringen; daß jedoch damit behandelte Hautstücke in ihrer Qualität als Leder noch viel zu wünschen übrig lassen. Ob die Carbolschwefelsäure, die Oxyphensäure, die Terebinsäure und andere hierher gehörende Säuren wirklich im Stande sind, mit der gelösten leimgebenden Substanz sich chemisch zur unlöslichen Masse zu verbinden, wollen wir dahingestellt sein lassen.

Büchner hat in seiner preisgekrönten Arbeit „Neueste Entdeckungen über die Gerbsäure" den Beweis erbracht, daß „sowohl der durch Schwefelsäure als durch Salpetersäure

dargestellte sogenannte „künstliche Gerbstoff" nichts Anderes ist, als eine Verbindung eigenthümlicher Harze mit Säuren, welche durch Wasser, Weingeist und Aether nicht zerlegt wird, wohl aber durch jede Base in besondere Verbindungen zerfällt, indem diese die Säure anzieht und das Harz ausscheiden läßt, welches dann zu dem Irrthum Anlaß gab, als befinde sich in dem ausgeschiedenen Harz gleich wie bei der natürlichen Gerbsäure die Base chemisch verbunden."

Außerdem ist in dem oben angeführten Artikel von Huguenel gezeigt, daß der von ihm künstlich dargestellte Gerbstoff theurer ist, als die bis jetzt benutzten tannin- und proteïnhaltigen Gerbstoffe.

Wir sind am Ziele unserer Untersuchungen. Sie resultiren dahin:

Nach dem bis jetzt Gefundenen besitzt nur die Gerbsäure der tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien die Eigenschaft, mit der gelösten leimgebenden Substanz der rohen Haut eine chemische Verbindung einzugehen, die jenen charakteristischen, balgartigen, soliden, dabei auch häutigen Niederschlag schafft, welcher bei der Umwandlung der rohen Haut in gutes, brauchbares, lohgares Leder so unumgänglich nothwendig ist.

Die Praxis bestätigt dies, denn nicht nur die tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien geben je nach dem Gehalt ihrer Gerbsäure und der den

letzteren beigegebenen, sie in ihrer Wirkung beeinflussenden Stoffen ein oft sehr von einander abweichendes Resultat, sondern auch diejenigen Stoffe unserer Reactionstabelle, welche eine annähernd ähnliche Verbindung mit der gelösten leimgebenden Substanz einzugehen im Stande sind, wie solche die Gerbsäure hervorruft, liefern dem entsprechend, in der Praxis angewendet, ein annähernd ebenso brauchbares Leder.

Die Stoffe, mit deren Hülfe aus der rohen Haut das fertige Fabrikat hergestellt wird.

Es ist nicht die Aufgabe dieses Werkes, die Stoffe, welche bei der Herstellung der Leder ihre Anwendung finden, in erschöpfender Weise rein naturgeschichtlich zu behandeln oder mercantilisch zu besprechen; wohl aber ist es der Zweck des Folgenden, diese Stoffe einmal als solche, hauptsächlich aber so vorzuführen, wie sie sich für den Lederbereiter am brauchbarsten und vortheilhaftesten erweisen. Unmöglich ist es, dies auf sämmtliche Stoffe auszudehnen, welche irgendwie auf dem ganzen Erdenrunde in dem ausgedehnten Gebiete der Lederbereitung ihre Verwendung finden, da es mehr als wahrscheinlich ist, daß sich trotz des sorgfältigsten Forschens doch immer einzelne jener Stoffe unserer Kenntnißnahme entziehen würden; deshalb beschränken wir uns im Großen und Ganzen auf die Stoffe, welche wir in ihrer Wirkung bei der Lederbereitung kennen gelernt haben. Wir werden dieselben gruppenweise vorführen und in der Reihenfolge betrachten, wie sie in den Vorgängen, welchen die rohe Haut unterworfen war, bis sie als fertiges Fabrikat vor uns lag, auftreten.

Der erste und wichtigste Stoff, dem wir begegnen, ist das Wasser.

Das Wasser ist es, welches die einzelnen Vorgänge der langen Kette der vorbereitenden Prozeduren sowie des eigentlichen Gerbeprozesses vermitteln hilft. Nicht allein die rohe Haut, sondern auch sämmtliche Stoffe, die bei der Lederbereitung Verwendung finden, kommen in engste Berührung mit dem Wasser, und selbstredend ist es, daß das letztere hierdurch bei der Herstellung guter Leder eine große Rolle spielt.

Chemisch reines Wasser, HO, besteht aus Wasserstoff und Sauerstoff im Gewichtsverhältniß von 1 : 8, dem Raum nach aber 2 Volumen Wasserstoff mit 1 Volumen Sauerstoff chemisch mit einander verbunden, und kommt als solches von der Natur gebildet wohl nirgends vor. Selbst das dem chemisch reinen Wasser am meisten sich nähernde Regen- und Schneewasser, beide enthalten fremde Bestandtheile. Bekannt ist, daß das Regenwasser, selbst das Gletschereis und der Firnschnee immer Bestandtheile der atmosphärischen Luft mit sich führen; ebenso sind freie Säure, Ammoniak und Salze mehr oder weniger darin enthalten.

Wir sehen die Natur sich des Wassers als allgemeines Auflösungsmittel bedienen; in chemischer Beziehung ist es als Lösungsmittel wichtig und befördert als solches viele chemische Prozesse. Gegen starke Säuren verhält es sich wie eine schwache Base, gegen starke Basen wie eine schwache Säure. Es wird höchst selten, ja fast nie vorkommen, daß ein Quell ganz frei von den Bestandtheilen der Stoffe ist, die derselbe auf seinem Wege im Innern der Erde bis zu seinem Austritt an die Oberfläche antraf. Flußwasser führt außer diesen Bestandtheilen noch Verunreinigungen mit sich, namentlich nach heftigen Regengüssen viele eingeschwemmte organische Materien.

In den Quell- wie Flußwassern sind kohlensaurer Kalk, kohlensaure Bittererde, Gips, Bittersalz, Chlorcalcium, Chlor-

magnesium, Alkalisalze und Nitrate oft reichlich vertreten, während als untergeordnete Bestandtheile Alaunerde und Kieselerde zu nennen sind; Borsäure, Fluor, Lithion und Phosphorsäure, selbst Eisen und Mangan, wie Spuren von Jod kommen darin vor. Boyle entdeckte, daß im Wasser Luft enthalten sei; Untersuchungen haben ergeben, daß der Luftgehalt des Wassers bis zu $^1/_{30}$ des Wasservolumens betragen kann. Scheele fand, daß diese Luft bedeutend mehr Sauerstoff enthält, als die atmosphärische. Bei der aus dem Quell- oder Flußwasser ausgetriebenen Luft kommen gar oft $^1/_3$ Sauerstoff auf $^2/_3$ Stickstoff; ebenso findet sich stets ein Gehalt von Kohlensäure darin vor, sei es im gebundenen, halbgebundenen oder freien Zustande. Baumhauer hat nachgewiesen, daß der Kohlensäuregehalt des Regenwassers im Maximum $^1/_{110}$ von dem Volumen des Wassers beträgt. Bekanntlich ist die Löslichkeit eines Gases in Wasser um so bedeutender, je niedriger die Temperatur des Wassers und je größer der von dem nicht absorbirten Gase auf das Wasser ausgeübte Druck ist.

Es kann der Wasserstoff sich noch mit einer größeren Menge Sauerstoff verbinden, als zur Erzeugung von Wasser unbedingt nöthig ist; diese zweite Verbindung führt dann den Namen Wasserstoff-Hyperoxyd oder oxydirtes Wasser. Dasselbe wurde 1818 von Thénard entdeckt und ist eine Verbindung von 1 Aequivalent Wasserstoff auf 2 Aequivalente Sauerstoff, deren chemische Formel durch HO_2 dargestellt wird.

Wird Wasser durch den galvanischen Strom zerlegt und werden die dabei frei werdenden Gase besonders aufgefangen, so führt das Sauerstoffgas einen eigenthümlichen Geruch und verschiedene Eigenschaften, welche dem auf andere Weise bereiteten Sauerstoff eigenthümlich sind. Das an dem positiven Pole ausgeschiedene Gas besteht der Hauptmasse nach aus

Sauerstoffgas, dem eine kleine Menge eines anderen Gases, zugesellt ist, welches obige Eigenschaften besitzt und mit dem Namen Ozon bezeichnet worden ist. Dieses Ozon bildet sich, sobald Körper bei gewöhnlicher oder niederer Temperatur sich mit Sauerstoff verbinden; besonders reichlich entsteht es, wenn durch reines Sauerstoffgas stark gespannte Electricität ohne Funkenbildung geht. Hieraus erklärt sich wohl der starke Ozongehalt des Wassers nach heftigen Gewitterregen.

Zu den physikalischen Eigenschaften des Wassers zählen im Allgemeinen folgende: sein spezifisches Gewicht ist = 1. Unter gewöhnlichen Verhältnissen erstarrt das Wasser, sobald es bis auf Null Grad R. abgekühlt ist; es kann aber bei ruhigem Stehen selbst bis auf —9,6° R. flüssig bleiben, erstarrt aber dann plötzlich bei der geringsten Bewegung. Seine größte Dichtigkeit erhält es bei + 3,3° R., daher seine Ausdehnung beim Gefrieren, welche Felsen sprengt und das Eis schwimmend macht. Hier sei kurz bemerkt, daß, nach dem von Grassi und Regnault construirten Apparate, nach Wertheim die Zusammendrückbarkeit des Wassers bei 0° R. $^1/_{50}$ Milliontel beträgt bei einer Atmosphäre Druck. Bei + 80° R. siedet das Wasser und bildet Dämpfe; auch hierbei dehnt es sich aus und zersprengt die stärksten Gefäße, wenn es siedend darin fest eingeschlossen ist; das Wasser selbst nimmt dann, im Gegensatz zu den Wasserdämpfen, keinen höheren Hitzgrad mehr an.

Kann das Wasser der Quellen und Bäche nie als chemisch reines Wasser gelten, so ist der Begriff „reines Wasser" für Regen- und Schneewasser nur so aufzufassen, daß die Bemischung fremder Körper bei letzteren so geringe ist, daß es zu vielen Arbeiten sich ebenso gut verwenden läßt, wie chemisch reines Wasser. Soll mit chemisch reinem Wasser gearbeitet werden, so muß das gewöhnliche Wasser

durch Destillation von den fremden Bestandtheilen befreit werden; denn selbstredend ist es, daß andere Stoffe in ihrer Beimischung zum Wasser bei den vorzunehmenden Arbeiten des Chemikers Reactionen erzeugen, welche störend auf seine Operation einwirken.

In demselben Falle wie der Chemiker befindet sich der Gerber. Auch er nimmt während des Gerbeprozesses Operationen vor, welche rein chemischer Natur sind; ihm muß daran gelegen sein, daß diese chemischen Vorgänge des Gerbeprozesses ohne Störung, d. h. ohne Einwirkung fremder Reagentien vor sich geht. Meer- und Mineralwasser sind vorweg unbrauchbar, denn sie sind es, welche fremde, auf den Gerbeprozeß nachtheilig einwirkende Bestandtheile oft in den allergrößten Quantitäten mit sich führen.

Meerwasser enthält in großen Portionen Chlornatrium, Chlormagnesium, schwefelsauren Kalk, schwefelsaure Magnesia, Chlorcalcium, kohlensauren Kalk u. s. w., alles Stoffe, welche sich nicht nur in der zu gerbenden Haut ablagern, die Wirkung der dem Gerbeprozeß zugehörigen Stoffe umwandeln und dadurch auf die Natur des fertig gegerbten Leders nachtheilig einwirken, sondern auch namentlich die tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien durch mit ihnen einzugehende Verbindungen zum Theil zerstören.

Mineralwasser enthalten die ebengenannten und andere Bestandtheile oft in noch größerer Menge, wenn auch in verschiedenen Mischungsverhältnissen, und haben außerdem häufig einen Ueberschuß von Kohlensäure. Eisenhaltige wie kohlensaure Wasser aber haben den großen Nachtheil, daß da, wo Kalkarbeiten mit der Haut vorgenommen werden, sich der Kalk mit jenen Stoffen zur unlöslichen Masse in der Haut verbindet und zum Nachtheil des fertigen Fabrikates in demselben verbleibt; solche Leder charakterisiren

sich durch ihr hartes Anfühlen und ihre dunkle, braune, namentlich graubraune äußere Farbe, während der Schnitt oft hellgelb erscheint. Häute, welche nicht mit Kalk in Berührung kommen, werden von dem eisenhaltigen Wasser gut conservirt; es erscheint sogar ihr Schnitt im fertigen Leder oft täuschend satt gegerbt, während derselbe durch das Eisensalz nur dunkel gefärbt wurde. Wird jedoch solches Wasser außer zum Wässern der rohen Haut auch beim Gerben benutzt, so wird jeder Gehalt an Eisen der gerbenden Wirkung der der Haut zufließenden Gerbsäure bei dem Verlauf des ferneren Gerbeprozesses Abbruch thun; denn gerade Eisen ist das kräftigste Reagens auf Gerbsäure, d. h. das Eisen besitzt die Eigenschaft, sich mit der Gerbsäure im aufgelösten Zustande leicht und willig chemisch zu vereinen. Es entstehen dann dieselben oder ähnliche Verbindungen, wie wir solche in unserer schwarzen Dinte vorfinden; hierbei wird die Haut durch gerbsaures Eisenoxyduloxyd schwarz gefärbt, nicht aber, wie es geschehen soll, durch Gerbsäure gegerbt. Die Berührung der Haut mit diesen eisenhaltigen Wassern läßt das Aeußere der Haut unter Beimengen von Gerbsäure im Anfang dunkelgrau, dann braun, zuletzt schwarz erscheinen. Allmählich bildet sich unter größerem Zusatz von tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien gerbsaures und gallussaures Eisenoxydul, eine farblose Verbindung; hierdurch erscheinen mittelst Eisen geschwärzte Stellen später in hellerer Farbe und zeigen scheinbar größere Schleimablagerung. Diese Metamorphose ist jedoch nur in den verschiedenen Graden der Oxydation, in welchen das Eisen sich befindet, begründet. Die Eigenschaft des Eisens, durch Aufnahme von Sauerstoff Verbindungen einzugehen, wird nämlich übertroffen durch die Fähigkeit desselben, in noch größerem Maße Verbindungen mit der Gerbsäure zu schließen, selbstredend auf Kosten der letzteren resp. des die Gerbsäure theuer be-

zahlenden Gerbers. Es sollte deshalb von jedem Gerber wohl bedacht werden, in wie weit es für seine zu schwellenden Leder unbedingt nöthig ist, die Haut während des Schwellprozesses durch Eisenzusätze zu schwärzen; Letzteres rechtfertigt sich nur da, wo unbedingt ein Ueberschuß von Gerbsäure in den Schwellfarben in ihrer Wirkung als solche auf die Haut abgeschwächt werden muß.

Diejenigen Quellwasser, welche mit kohlensaurem Kalk, kohlensaurer Bittererde, Gips, Bittersalz, Chlorcalcium, Chlormagnesium, Alkali- und Ammoniaksalzen oder mit Nitraten sehr geschwängert sind, sind ebenso zu vermeiden. Diese angeführten Stoffe gehen namentlich bei den Vorarbeiten des Gerbeprozesses mit den dabei benutzten Stoffen chemische Verbindungen ein, welche ein Einlagern fremder, dem fertigen Fabrikate nachtheiliger Bestandtheile in die zu gerbende Haut mehr oder weniger zur Folge haben. Ferner gehören viele von ihnen zu den stärksten Basen und sind demnach befähigt, nicht nur die Gerbsäure zu fällen, sondern jede Säurebildung gährender Proteïnkörper sofort zu unterdrücken. Sie hemmen somit den Gährungsprozeß, stehen dem Prozeß des Auslaugens tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien erschwerend entgegen und hindern im Allgemeinen durch ihr ein- oder vielseitiges Vorkommen den richtigen Verlauf des Gerbeprozesses.

Sind dem Quellwasser Erdarten, selbst indifferenter Natur, beigemengt, so taugt ein solches Wasser für die Gerberei nichts, weil die Haut sich verschlammt und Fäulniß der letzteren die unausbleibliche Folge ist.

Warme Quellwasser, selbst wenn sie von den obengenannten Stoffen beinahe frei sind, und wären es selbst die von Pfäffers und Gastein, erstere + 29° R, letztere + 35° R., die höchstens $^3/_{10000}$ fester Bestandtheile und zwar nur solche, die in jeder Quelle vorkommen können, enthalten,

sind für die Gerberei, so lange sie ihren hohen Wärmegrad besitzen, unbrauchbar; denn jene Wärme ist nicht nur der rohen Haut unzuträglich, sondern bewirkt übermäßige Beschleunigung der Vorgänge des Gerbeprozesses, deren nachtheilige Wirkung wir früher bereits besprochen haben.

In der Natur läßt der längere Lauf solcher Quellwasser die aufgelösten fremden Bestandtheile zum großen Theil wieder absetzen, und hierin liegt die Thatsache, daß größere Ströme an festeren Bestandtheilen ärmer sind in der Nähe ihrer Mündung, und reicher aufwärts gegen ihren Ursprung. Interessante Tabellen darüber finden wir in der „Chem. Technologie" von Bolley I. Band, in Dingler's Polyt. Journ. und in der Gerber-Zeitung 1865 Nr. 15, sowie in anderen technischen Blättern.

Deshalb ist Flußwasser, welches von den oben angeführten Bestandtheilen möglichst frei ist, jedenfalls ein für die Gerberei erwünschtes; jedoch durch heftige Regengüsse hineingeschwemmte Materien, namentlich organischen Ursprungs, sind oft der rohen Haut überaus schädlich, da sie die Zersetzung befördern und durch schnelle voranschreitende Fäulniß zerstören. Flußwasser, welches die Abgänge von Fabriken, Cloaken u. s. w. aufgenommen und mit sich führt, ist unbedingt verwerflich.

Gleiche Uebelstände werden durch mit Luft sehr geschwängertes oder ozonisirtes Flußwasser hervorgerufen, denn die dem Wasser mechanisch beigegebene Luft resp. der freie Sauerstoffgehalt tritt nicht allein zu den Gebilden der rohen Haut und macht diese faulen, sondern zersetzt auch, wie uns bekannt, die Gerbsäure tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien. Außerdem hat Flußwasser noch den großen Nachtheil des Wechsels seines Wärmegrades. Jede erhöhte Temperatur des Flußwassers muß in Verbindung mit den oben angeführten Uebelständen doppelt nachtheilig auf die Gebilde

der rohen Haut einwirken, denn sie führen die Albuminate derselben sehr rasch der fauligen Gährung entgegen.

Wir sehen hieraus Folgendes: Ist für den Chemiker chemisch reines Wasser unbedingt nothwendig, so ist es für den Gerber das beste. Hätte er chemisch reines Wasser, so könnte er ohne Bedenken mit solchem arbeiten und wäre leicht im Stande, demselben je nach Bedürfniß erwünschte Zusätze zu geben. Da jedoch in der Natur chemisch reines Wasser nicht zu finden, so muß der Gerber zu dem Wasser greifen, welches nach diesem das für ihn brauchbarste ist, und zwar nach kaltem Quellwasser, das bei einer Temperatur von ca. + 7° R. unlöslichem Gestein oder reinem Kiesel entspringt, daher fast chemisch rein und dabei möglichst frei von Luftarten ist.

Nach diesem ist Flußwasser am besten, welches kalt, von Hause aus möglichst wenig fremde Bestandtheile mit sich führend, diese noch auf seinem Laufe größtentheils ausgeschieden hat. Steigert sich die Temperatur des Flußwassers über + 14° R., so ist dieser Umstand für die rohe Haut jedenfalls Gefahr bringen.

Sind Gerbereien so gelegen, daß das sie alimentirende Wasser Stoffe in sich trägt, deren Nachtheile sich in den Gerbereien bemerklich machen, so ist der Gerber darauf angewiesen, solches Wasser für seinen Gebrauch zu verbessern. Er hat hierzu Mittel genug zur Hand, und zwar chemische Ausscheidungsmittel, Filtration und wenn auch nicht Destillation, so doch Abkochung.

Um organische Körper aus dem Wasser auf chemischem Wege zu entfernen, namentlich fauliges Wasser sofort geruchlos zu machen, genügt eine kleine Menge übermangansaures Kali. Nach Felix d'Arce sind ¼—½ Gramm Alaun für je ein Liter Wasser ebenfalls hinreichend. Ebenso ist Alaun unter darauf folgender Beimischung von Soda in

Vorschlag gebracht. Scherer giebt an, daß organische Stoffe und Unreinigkeiten, welche im Wassermitgeführt werden, durch eine Lösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd niedergeschlagen werden. S. Gerber-Zeitung 1866 Seite 52. Nach den Comptes-rendus 1865 t I. XI. p. 598 soll schwefelsaure Thonerde ebenso kräftig wirken wie der Alaun und dabei den Vortheil gewähren, daß damit geklärte Wasser frei von schwefelsaurem Alkali bleiben.

Medlock empfiehlt Bündel von 1/16 Zoll starkem Eisendraht, 1 Pfund auf je 1000 Pfund unreines Wasser gerechnet, in dasselbe hinein zu hängen und nach 24 Stunden zu filtriren. Die organischen Substanzen sollen sich danach ganz ausscheiden.

Anorganische Substanzen lassen sich aus dem Wasser ebenfalls auf chemischem Wege ausscheiden.

Schwefelwasserstoff wird durch Alaun, dem man ein wenig Eisenvitriol zugesetzt, Kohlensäure durch Zusatz von schwacher Kalkmilch entfernt. Nach Clark's Verfahren wird hartes Wasser dadurch weich gemacht, daß dünne Kalkmilch in geringen Portionen dem harten Wasser zugeführt und mit demselben vereinigt wird. Die Kalkmilch entzieht dem Wasser die halbgebundene Kohlensäure, bildet mit der letzteren unlöslichen kohlensauren Kalk und bewirkt zugleich die Ausscheidung des darin gelöst gewesenen kohlensauren Kalks.

Beiläufig sei bemerkt, daß die Bezeichnung „hart" solches Wasser trifft, dessen geringster Gehalt an Kalksalzen auf 1000 Gramm beim Verdampfen mindestens 0,5 Gramm feste Bestandtheile hinterläßt. Salze, die das Wasser hart machen, sind die im Wasser löslichen Sulfade, Nitrate, Chloride 2c. der alkalischen Erdmetalle und der schweren Metalle, ferner die in überschüssiger Kohlensäure gelösten kohlensauren Salze der gleichen Basen. Die Wirkung der letzteren, durch

Kochen entfernbar, wird als „wechselnde oder veränderliche Härte" bezeichnet, während die der ersteren „bleibende Härte" und alle zusammen „Gesammthärte" genannt wird. Die Wissenschaft ist übereingekommen, den Härtegrad zu klassificiren, und versteht man unter „einem Härtegrad" diejenige Menge von Salzen, welche auf eine Seifenlösung ebenso stark einwirkt, wie ein Gran kohlensaurer Kalk, der in 70,000 Grän = einer Gallone Wasser gelöst ist, oder besser gesagt: 10 Grad Härte sind gleich einer Menge von Seife zersetzenden Salzen, die äquivalent ist 10 Milligramm Kalkerde in 100 Gramm = $^1/_{10}$ Liter Wasser.

Das Mittel, diese Salze zu bestimmen, ist eine Seifenlösung selbst, welche durch die Bildung unlöslicher Kalkseifen u. s. w. das zu untersuchende Wasser stark trübt, und hiernach wird, ohne das Gewicht der Trübung näher festzustellen, geurtheilt. Als Merkmal dient der nach jedesmaligem Zusatz einer titrirten weingeistigen Seifenlösung zu dem zu untersuchenden Wasser durch heftiges Schütteln sich ergebende Schaum, der aus dichten, mindestens 10 Minuten lang stehen bleibenden Blasen besteht. — Siehe Ausführliches in Bolley's Chem. Technologie I. Band.

Um nach dieser Methode hartes Wasser so weich wie Regenwasser zu machen, giebt das Polytechnische Journal von Dingler, Band 152 pag. 189, ein Verfahren an, bestätigt durch Hoffmann:

Hiernach würden jedem Hectoliter Wasser für jeden Härtegrad 3 Gramm wasserfreies kohlensaures Natron und eine 3 Gramm Kieselsäure enthaltende Quantität kieselsaures Natron für jedes Gramm Bittererde, welchen das Wasser-Volumen enthält, zugesetzt. Müller will den starken Gehalt von kohlensaurem Kalk durch 6—8 Loth phosphorsaures Natron auf je 100 Quart Wasser entfernen; jedoch wohl ein zu kostspieliges Mittel.

Führt ein Wasser zu viel Eisen mit sich, so daß dasselbe nachtheilig auf die zur Verwendung kommenden tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien einwirkt, so ist das zuletzt angegebene Mittel ganz entschieden wohlthätig; es genügt aber in vielen Fällen ein Durchlaufen solchen Wassers durch ausgelaugte Lohe, in welcher sich dann das überflüssige Eisen ablagert.

Ueberhaupt sei hier bemerkt, daß das Ausscheiden fremder Bestandtheile aus dem zu reinigenden Wasser in einem viel höheren Grade erzielt wird, wenn dasselbe, nachdem es der chemischen Behandlung unterzogen war, nochmals auf mechanischem Wege durch Filtration gereinigt wird. Diese Filtir-Apparate sind im Allgemeinen bekannt und wirken in der Hauptsache dadurch, daß das ihnen zufließende Wasser vor seinem Abfluß aus dem Apparate wechselnde Schichten von Holzkohle, Kiesel und grobem Sand zu durchlaufen hat. Hierin lagern sich dann die mitgeführten fremden, dem Gerbeprozesse nachtheiligen Bestandtheile ab.

Auf diese Weise gereinigtes oder selbst von der Natur gegebenes, möglichst reines Wasser enthält jedoch noch immer einen großen Feind für den Gerbeprozeß, und zwar die mitgeführte freie Luft resp. den aufgenommenen Sauerstoff. Dieser Sauerstoffgehalt des Wassers kann unter Umständen bis zu 32 % betragen. Nr. 30 des Jahrganges 1868 der Gerber-Zeitung hebt in den Artikeln „Die Herstellung von Lohbrühen und Gerbextracten" hervor, daß dem Einfluß des freien Sauerstoffes entgegenzuwirken sei. In der angeführten wohldurchdachten Arbeit sind die Gründe dafür schlagend auseinander gesetzt, und wir können hier nur bestätigen, daß gerade die im Wasser angehäufte freie Luft, der übergroße Gehalt desselben an Sauerstoff, nicht allein den organischen Gebilden der rohen Haut, sondern auch der Gerbsäure der tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien über-

aus schädlich ist, und daß, wenn in den Gerbereien rationell verfahren werden soll, es wünschenswerth erscheint, die freie Luft wie den beigegebenen Sauerstoffgehalt aus dem Wasser zu entfernen.

Nicht Destillation, wohl aber Abkochen des von der Natur gegebenen reinen oder künstlich gereinigten Wassers muß dann stattfinden. Letzteres genügt vollständig und lohnt das dadurch erzielte Resultat reichlich die angewendeten Mühen und Kosten. Erst wenn dies geschehen, kann der Gerber sagen, daß er nicht nur reines, sondern für seine Arbeiten vorzüglich geeignetes Wasser sich geschaffen hat. Sollen dann dem Wasser einzelne Stoffe, welche nach Lage der Sache diesen oder jenen Vorgang des Gerbeprozesses gerade begünstigen, gegeben werden, so kann dies um so leichter geschehen, da ihr Zusatz in seiner Wirkung durch nichts abgeschwächt wird.

Vor allen Dingen kommt es darauf an, das richtige Erweichen der rohen Haut vor sich gehen zu lassen. Es ist uns bekannt, daß durch das Austrocknen der rohen Haut die in derselben eingelagerten Eiweißkörper oft sehr schwer wieder löslich werden. Soll die rohe Haut demnach nicht nur gewässert, sondern erweicht werden, und vollzieht sich diese Operation nicht im kalten Wasser, so kann dies unter Umständen durch warmes Wasser, welches eine Temperatur von höchstens 30° R. angenommen hat, erreicht werden. Genügt dies nicht, so muß der Gerber Mittel in Anwendung bringen, welche stärker lösend als das Wasser auf die Albuminate der rohen Haut einwirken. Bekannt ist, daß durch Alkalien und alkalische Erden das ungeronnene wie das geronnene Eiweiß gelöst wird. Die zu den Alkalien zählen-

den Ammoniak-, Kali- und Natron-Verbindungen, sowie die den alkalischen Erden zugehörigen Kalk- und Barytsalze sind es, die hier gegeben werden müssen.

Jeder Gerber weiß, daß die schwer zu erweichende Rohhaut in sogenanntem Blutwasser leichter erweicht. Er „sumpft" die rohe Haut, d. h. bringt dieselbe mit Wasser in Berührung, in welchem bereits rohe Häute, namentlich frische Schlachthäute geweicht worden waren, die blutigen Rückstände derselben sich darin zersetzten und zu Produkten fauliger Gährung übergingen.

Unter Fäulniß versteht man im engeren Sinne die selbstständige freiwillige Zersetzung organischer Körper durch Wasser, unter beschränktem Luftzutritt. Schubert sagt in seinem „Lehrbuch der technischen Chemie": „Die Zahl der fäulnißfähigen Körper ist sehr klein, aber sie sind überall vertreten. Vor allen gehören die Stickstoff- und Schwefelsubstanzen des Thier- und Pflanzenreiches, nämlich die Proteïnverbindungen und einige ihrer Zersetzungsprodukte hierher. Die schwache chemische Verwandtschaft des Stickstoffs, des indifferentesten aller Elemente, macht es erklärlich, warum besonders die Stickstoffsubstanzen einer Zersetzung durch bloßes Wasser fähig sind. Die einzige hervortretende chemische Anziehung, nämlich die zum Wasserstoff, äußert sich bald in der Bildung von Ammoniak, indem sich Wasser zersetzt, worauf sich der Sauerstoff desselben und die übrigen Elemente des organischen Körpers nach ihrer Verwandtschaft vereinigen. Die faulenden Substanzen erweichen und zerfließen unter Entwicklung von Kohlensäure, Grubengas, Schwefel- und Phosphorwasserstoffgas zu einer stinkenden, mistfarbigen Jauche. Pilze und Würmer entstehen; zuletzt bildet sich in dieser Brühe ein brauner Rückstand von Leucin, Tyrosin, kohlensaurem Ammoniak, Schwefelammonium, buttersaurem und baldriansaurem Ammoniak neben anderen Verbindungen, und

wir haben eine Flüssigkeit, die der Gerber wohl kennt und mit dem Namen „Sumpf" bezeichnet. Die wirksamsten Momente in dem sogenannten Sumpfe sind die Ammoniaksalze; diese sind es, welche eben auf die Eiweißkörper der Haut nicht nur eine lösende, sondern auch bei längerer Zeitdauer eine wirklich zerstörende Wirkung ausüben. Die in der faulenden Flüssigkeit sich bildenden Gase äußern sich im Geruch äußerst unangenehm und verpesten den Umkreis eines solchen Sumpfes.

Man zog deshalb vor, das Ammoniak für sich allein dem Wasser zuzusetzen, suchte hierdurch die Gefahr des Verfaulens der rohen, zu erweichenden Haut in einem, in seinen wirkenden Momenten schwer zu regelnden Sumpfe zu vermeiden, und konnte so gleichzeitig dem damit verbundenen Geruche aus dem Wege zu gehen.

Das Ammoniak NH_3, eine Verbindung von Wasserstoff und Stickstoff, ist ein unbeständiges Gas, zählt wegen seiner Eigenschaften zu den Alkalien und bläut die durch Säure geröthete Lackmustinktur, färbt Curcumapier braun und neutralisirt selbst die stärksten Säuren, z. B. Schwefelsäure, vollständig.

Das Ammoniak ist im Wasser sehr leicht löslich; die Aufnahme findet fast augenblicklich statt und beträgt in der Kälte etwa das 700fache Volumen des Wassers; beim Erwärmen entweicht das Ammoniak wieder, so daß nach längerem Kochen von demselben keine Spur mehr in der Flüssigkeit enthalten ist.

Wird Ammoniakgas in Wasser geleitet, so bildet sich das Ammoniumoxyd, welches nur als Hydrat bekannt und unter dem Namen Aetzammoniakflüssigkeit oder caustisches Ammoniak käuflich zu haben ist. Man schreibt die Formel des wasserhaltigen Ammoniak $(NH_4)O$ und betrachtet dasselbe

als das Oxyd eines eigenthümlich zusammengesetzten Metalls NH_4, welches den Namen Ammonium erhalten.

Das Ammoniakgas verbindet sich mit dem Chlorwasserstoffgas zu einem festen Salze, Chlorammonium HN_4Cl, welches als Salmiak seine technische Verwendung findet. Dieses Chlorammonium besitzt wie die Aetzammoniakflüssigkeit überaus lösende, ja selbst zerstörende Eigenschaften auf die Albuminate der rohen Haut; mit Vorsicht gebraucht, wirken beide stark erweichend auf die Eiweißkörper der scharf aufgetrockneten rohen Haut.

Gleiche Eigenschaften besitzen folgende, für den Gerber wichtige Kali-Verbindungen.

Obenan steht die Verbindung des Kali's mit Wasser, welche man mit dem Namen Kalihydrat KO. HO bezeichnet.

Löst man 1 Theil kohlensaures Kali in 10 Theilen Wasser auf, erhitzt diese Flüssigkeit bis zum Kochen in einer ganz reinen eisernen Pfanne und setzt im Wasser vertheilten, gelöschten Kalk hinzu, bis die klare Flüssigkeit, auf Chlorwasserstoffsäure probirt, kein Aufbrausen mehr zeigt, so hat man Kalilauge. Will man aus derselben das feste Kalihydrat darstellen, so dampft man die Lösung in einem silbernen Gefäße schnell ein, entfernt durch Rothglühhitze das überschüssige Wasser und vermittelst eines Schaumlöffels das etwa sich bildende kohlensaure Kali. Im Handel kommt das Kalihydrat mehr oder weniger rein unter dem Namen Aetzkali vor; es ist eine weiße, feste, spröde Masse von brennend scharfem Geschmack, welche an der Luft Wasser und Kohlensäure anzieht und dadurch leicht zerfließt; ½ Gewichtstheil Wasser löst dasselbe völlig auf. Diese Auflösung bläut rothes Lackmuspapier und macht die Finger schlüpfrig, weil sie eben organische, namentlich thierische Körper zerstört;

hierin begründet ist die lösende Wirkung des Aetzkali's auf die Albuminate.

Ihm nahe, hinsichtlich der Wirkung, steht das kohlensaure Kali KO. CO_2, welches im unreinen Zustande als Pottasche durch das Auslaugen der Holzasche gewonnen wird. Die rohe Pottasche enthält 50 bis 60 % kohlensaures Kali und ein wenig Natron; das Uebrige besteht aus schwefelsaurem, wenig kieselsaurem Kali und Chlorkalium. Die gereinigte Pottasche erhält man durch Lösen der rohen Pattasche in Wasser und Eindampfen der gelösten Flüssigkeit; sie ist in Wasser überaus leicht löslich und die Lösung besitzt eine überaus alkalische Reaction.

Wir haben als hierher gehörig noch einen Stoff zu nennen, welcher ebenfalls, wenn auch nicht eine so durchgreifende, so doch immer eine lösende Wirkung auf die Albuminate der Haut auszuüben im Stande ist. Es ist dies das salpetersaure Kali oder der gemeine Salpeter KO. NO_5. Die Natur läßt den gemeinen Salpeter an manchen Stellen des Bodens auswittern; künstlich wird derselbe in den sogenannten Salpeterplantagen erzeugt. Hier sei angeführt, daß rohe Haut, welche einen Salpeter-Anstrich auf ihrer Fleischseite besaß, sich als fertiges Fabrikat durch die Einwirkung des Salpeters auf ihre Eiweißkörper weich und lappig zeigen muß: eine Thatsache, die sich in der Praxis oft zum großen Nachtheil des Gerbers bestätigt.

Als erweichend wirkendes Mittel wollen wir die Salpetersäure, NO_5, als hierher gehörend anführen, welche aus dem salpetersauren Kali mit concentrirter Schwefelsäure dargestellt wird. Im mit Wasser sehr verdünnten Zustande zeigt die Salpetersäure überaus lösende Eigenschaften auf die Albuminate. Die Wirkung des Ammoniak, welche wir bereits kennen gelernt, mag eben darin mit begründet sein, daß sich aus Ammoniak leicht Salpetersäure bildet, wenn das

erstere bei gewöhnlicher Temperatur, mit Luft vermischt, mit starken Basen und faulenden Stoffen in Berührung kommt.

Wir kommen jetzt zu den Natronsalzen, welche in ihren verschiedenen Verbindungen eine ebenso verschiedene Wirkung auf die rohe Haut äußern, hervorgerufen durch die mehr oder weniger zerstörenden Eigenschaften derselben auf die Albuminate.

Das Natronhydrat Na O. H O stimmt in der Bereitungsweise wie in den meisten übrigen Eigenschaften vollkommen mit dem Kalihydrat überein und besitzt auch für den Gerber gleiche zerstörende Eigenschaften.

Ueberaus kräftig erweichend, ja selbst zerstörend auf die letzteren ist das kohlensaure Natron oder die Soda: Na O. CO_2 + 10 HO. Dieselbe wird durch das Auslaugen der Asche von Strand- und Seegewächsen gewonnen oder aus Kochsalz, unter Anwendung von Schwefelsäure, und Schmelzen des dadurch erhaltenen schwefelsauren Natrons mit Kohle und gepulvertem Kalkstein in einem Flammofen, bereitet. Das kohlensaure Natron schmeckt scharf laugenartig und reagirt alkalisch wie das kohlensaure Kali. Es zerfließt nicht an der Luft, sondern verwittert und braucht 2 Theile kalten Wassers zu seiner Auflösung.

Nun folgt das salpetersaure Natron oder der sogenannte Chilisalpeter Na O . NO_5, welcher von der Natur gebildet, in großen Lagern unter einer Thonschicht in Peru und Chili gefunden wird. Derselbe ist oft mit salpetersaurem Kalk, Bittererde, Chlorcalcium und Chlormagnesium sehr verunreinigt, seine Verwendung daher nicht zu empfehlen.

Noch haben wir einen Stoff zu nennen, welcher derjenigen Klasse angehört, in welcher wir uns jetzt bewegen, und der die Haut erweicht, nämlich das schwefelsaure Natron oder Glaubersalz, NaO . SO_3 + 10HO. Dasselbe

wird bei der Sodafabrikation gewonnen und wirkt ebenfalls heftig lösend auf die Albuminate, ja selbst zerstörend.

In neuester Zeit findet das *crystallisirte Schwefelnatrium* vielfache Verwendung in der Gerberei. Dasselbe wird durch Krystallisation des im Wasser gelösten, durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit Kohle gewonnenen Salzes dargestellt, und ist rein gedacht: $NaS + 9HO$. In geringen Dosen dem Wasser zugesetzt, wirkt es als kräftiges Erweichungsmittel und schließt somit den Kreis derjenigen Stoffe, die zur Erweichung der Haut in den Gerbereien Verwendung finden. Wir begegnen dem crystallisirten Schwefelnatrium später nochmals unter den Enthaarungsmitteln.

Weit entfernt, irgendwie Recepte vorschreiben zu wollen, haben wir diese Stoffe besprochen und auf ihre Wirkung aufmerksam gemacht, dabei bemerkend, daß ihre Anwendung sowohl in der Auswahl der Stoffe selbst, wie hinsichtlich der Qualität und Zeitdauer ihres Einwirkens, sich nach der Beschaffenheit der zu erweichenden Haut richtet, ihre Benutzung aber nur *bei gehöriger Vorsicht* gefahrlos für die Haut vorgenommen werden kann.

Anders verhält es sich mit dem *Chlornatrium* oder *Kochsalz*, $NaCl$, welches in ausgedehnten Lagern im Flötzgebirge als Steinsalz gefunden wird.

Wie uns aus Früherem bekannt, ist die wohlthätige Wirkung, welche das Kochsalz auf die rohe Haut auszuüben im Stande ist, darin begründet, daß das Chlornatrium die rohe Haut in ihren Eiweißkörpern erweicht, die letzteren löst, ohne die übrigen Hautgebilde durch ätzende Kraft zu zerstören. Es eignet sich demnach das Kochsalz als treffliches Mittel, bereits einmal aufgetrocknete Haut von Neuem vollständig zu erweichen. Bis zu welchem Grade der Vollkommenheit dies gelingt, davon geben trockene Häute, durch den Prozeß des Schwitzens enthaart, nach dem Enthaaren aber mit Kochsalz

behandelt, den vollgültigsten Beweis. Der mit Sachkenntniß geleitete Prozeß fauliger Gährung hatte allerdings die Eiweißkörper der abgeschwitzten Haut der Art berührt, daß ein Enthaaren der letzteren vorgenommen werden konnte, allein die einmal aufgetrocknet gewesene Haut liegt als enthaarte Blöße in sich zusammengefallen da; sie hat ein klebriges, schmieriges Aeußere, von Narben ein gelbliches Ansehen und oft ein schwartenartiges Anfühlen. Wird nun dieselbe Blöße längere Zeit den Einwirkungen einer concentrirten Kochsalzlösung ausgesetzt, so verlieren sich sehr bald diese für den Gerber unangenehmen Eigenschaften und sie gewinnt und überragt in ihrer Brauchbarkeit für den Gerber in ihrer Natur oft die der frischen Schlachthaut. Vergl. Gerber-Zeitung, XI. Jahrgang, Nr. 52.

Das Kochsalz erweicht nicht nur die Eiweißkörper, es macht die letzteren nicht nur vorzüglich geeignet für den ferneren Verlauf des Gerbeprozesses, namentlich bei Herstellung guter Sohlleder, sondern es conservirt auch die Gebilde der grünen Schlachthaut durch seine fäulnißwidrig wirkende Eigenschaft und bildet somit den Uebergang von den Stoffen, welche die Haut erweichen, zu denen, welche die Haut conserviren. Nur darf der Gerber mit dem Kochsalz nicht sparen; er muß es reichlich und in einem möglichst reinen Zustande geben, will er des Erfolges sicher sein.

Die Praxis hat sich längst dieses Factums bemächtigt und salzt überall, wo Kochsalz billig und in möglichst reinem Zustande zu haben ist, die für einen späteren Verbrauch zu conservirende grüne Schlachthaut. Soll dieselbe als Handelsartikel, in Form von Packeten gefaltet, auf den Markt gebracht werden, so muß das Salzen der grünen Schlachthaut schnell vorgenommen und in einer Weise durchgeführt werden, daß das der nassen Haut gegebene Salz die letztere nicht als Salzlake, wohl aber als körniges Salz reichlich umgiebt und

so den Wassergehalt derselben förmlich auftrocknet; denn nur in dieser Form schützt das gegebene Salz die Haut, ohne derselben die Eiweißkörper zu entziehen. Rohe Häute, vor dem eigentlichen Salzen in alter Salzlake längere Zeit gehalten, oder Salzhäute mit langem nassen Winterhaar, oder in den Packeten sich naß ergebend, in denen das körnige Salz in Folge dessen geschmolzen, sich von der Haut verloren hatte, besitzen für den Gerber stets nachtheilige Eigenschaften. Je nachdem die hierdurch hervorgerufene Wirkung eine andauernde gewesen, sind die Eiweißkörper der Haut übermäßig erweicht und derselben entzogen worden; es ging somit die erste Grundlage zur Herstellung guter Leder verloren. Mangelhaftes Schwitzen, nicht Aufgehen in den Farben, hungriges Aeußere und schlechte Gewichtszunahme des fertigen Fabrikates sind die natürlichen und unausbleiblichen Folgen bei der Bearbeitung so behandelter und hierdurch gelittener Salzhäute. Als erläuterndes Experiment diene eine mit Eiweiß gefüllte Fischblase; diese übergebe man, straff zugebunden, einer schwachen Salzlösung. Gar bald schwindet der Inhalt der Blase; das Eiweiß wird der Kochsalzlösung zugeführt, um nach einiger Zeit vollständiger Zersetzung entgegen zu gehen. Zu bedauern ist, daß das dem Gerber für seine technischen Zwecke abgegebene Salz von Staats wegen durch die Beimischung fremder Bestandtheile für seine Zwecke oft völlig unbrauchbar gemacht wird. Ist reines Kochsalz das für den Gerber beste, soll dasselbe aber dennoch denaturisirt, d. h. für den Speisegebrauch unbrauchbar gemacht werden, so tritt an uns die Frage heran, welche Mittel die geeigneten sind, das Salz zu denaturisiren, ohne dasselbe dadurch für technische Zwecke des Gerbers zu verderben.

Wir wissen, daß die Gewebe aller lebenden Gebilde aus Zellen entstehen und die Entstehung der thierischen Zelle aus einer gleichartigen, strukturlosen, weichen Masse, dem Zellen-

keimlager, hervorgeht, welches in der Hauptsache aus Eiweiß besteht. Es sind somit die Eiweißkörper folgerichtig reichlich in der Haut vertreten, und mit diesen hat es der Gerber selbstredend hauptsächlich vor allen übrigen Hautgebilden zu thun. Sollen die Eiweißkörper der Haut erhalten, ein Conserviren der letzteren herbeigeführt werden, ohne durch diese Behandlung die rohe Haut für den ferneren Verlauf des Gerbeprozesses auf irgend eine Weise zu beeinträchtigen, so dürfen dem Kochsalz keine Stoffe zugesetzt werden, welche einen nachtheiligen Einfluß auf die Albuminate der Haut ausüben. Es sind demnach bei der Denaturisirung des Kochsalzes alle Stoffe zu vermeiden, welche entweder das Eiweiß lösen und so aus der Haut entfernen, oder aber es gerinnen, d. h. unlöslich machen und in diesem Zustande in der Haut befestigen.

Es müssen somit für den ersten Fall Alkalien und alkalische Erden vermieden werden, denn ihre zerstörende Einwirkung auf das Eiweiß der Haut haben wir eben kennen gelernt. Für den zweiten Fall dürfen keine adstringirenden Stoffe, welche für sich allein schon im Stande sind, die Albuminate der Haut zu coaguliren, dem Kochsalz gegeben werden; ebenso wenig dürfen Körper beigemischt werden, welche, als salzartige Verbindungen betrachtet, durch das Abgeben ihrer Säure an die Eiweißkörper der Haut die letzteren nachtheilig beeinflussen. Färbende Substanzen sind ebenfalls zu vermeiden, und geschähe dies nur aus dem Grunde, weil diese mindestens überflüssig sind.

Soll demnach Kochsalz denaturisirt werden, ohne daß dasselbe durch diese Operation für die technischen Zwecke des Gerbers nachtheilige Eigenschaften annimmt, so sind Mittel in Anwendung zu bringen, welche durch ihren Geruch das Kochsalz für den Speisegebrauch unbrauchbar machen und oben angeführte nachtheilige Eigenschaften nicht mit sich

führen. Stark riechende Vegetabilien, wie z. B. Tabakstaub oder die Produkte der trockenen Destillation der Steinkohlen, z. B. Benzin, sind hier zu wählen. Geringe Dosen genügen, um große Quantitäten Kochsalz für den Speisegebrauch unbrauchbar zu machen, ohne das so denaturisirte Salz für Gerberei-Zwecke zu beschädigen. Namentlich besitzt das zuletzt angegebene Mittel durchaus keine färbende oder schmutzende Wirkung auf die mit demselben behandelte Haut, berührt die Eiweißkörper derselben fast gar nicht und gestattet die Verwendung des damit denaturisirten Kochsalzes nicht nur zum Zweck des Conservirens der Haut, sondern es eignet sich so behandeltes Salz vorzüglich für die Operation eines Gerbeprozesses, wie ihn der Weißgerber mit seiner gar zu machenden Haut vornimmt.

Wird zu gleichem Zwecke ein animalisches Fett, z. B. Thran genommen, welches durch begonnene Zersetzung übelriechend geworden, so besitzt das damit beschmutzte Kochsalz für den Gerber große Uebelstände. Vor allen Dingen wird durch das Einstreuen solches gefetteten Salzes in die damit zu conservirende Haut bei Anwendung durch Fäulniß übelriechend gewordenen Thranes erst recht Fäulniß in die Haut hineingetragen; ferner aber zeigt das so gefettete Kochsalz noch andere, für die Eiweißkörper der Haut nachtheilige Eigenschaften.

Will man hier klar sehen, so mache man folgendes Experiment: Man nehme das stark diluirte Filtrat des Hühner-Eiweiß in einem hohen Reagensgläschen und streue eine kleine Portion mit Thran benetzten Kochsalzes hinein. Ueberläßt man das Ganze der Ruhe, so löst sich das Kochsalz in dieser wässrigen Flüssigkeit sehr bald auf und der bis dahin die Salzkörner umhüllende Thran setzt sich über die klare wasserhelle Flüssigkeit. Jedoch nach Verlauf von einigen Tagen verändert sich das Ansehen der im Reagensgläschen

zusammengebrachten verschiedenen Körper; die Flüssigkeit bräunt sich und allmählich scheidet zwischen der Thranschicht und der darunter stehenden Schicht coagulirtes Eiweiß aus. Das Ausscheiden geronnener Eiweißmassen kann unter Umständen bis zur Erschöpfung der eiweißhaltigen Flüssigkeit vor sich gehen, und liegt der Grund in dem Verhalten der von ihrer Basis frei werdenden, die Eiweißkörper der Flüssigkeit zur neuen Basis nehmenden und diese dadurch zum Gerinnen bringenden Säure. Daß überhaupt Fett eine gleiche Wirkung unter ähnlichen Umständen auf die Eiweißkörper der Haut auszuüben im Stande ist, wird durch die Praxis bestätigt; durch Fett stark beschmierte rohe Haut mit Kochsalz längere Zeit gesalzen, oder rohe Haut mit durch Thran besudeltem Kochsalz zum Zweck des Pökelns behandelt, läßt überall, wo größere Fettmassen auf der Haut sich zufällig zusammen fanden, die eben besprochene nachtheilige Einwirkung auf die Albuminate derselben erkennen.

Es kommt in der Praxis häufig vor, daß die Haut sich in einem Zustande befindet, welcher ein Conserviren derselben, ein rasches Schützen gegen vorandringende Fäulniß unbedingt nöthig macht. Die Eiweißkörper der Haut, bereits stark mitgenommen, dürfen hierbei nicht noch mehr in der Haut erweicht werden; sie müssen erhalten bleiben, wenn das fertige Fabrikat nicht die Spuren vorangeschrittener Zerstörung an sich tragen soll. Hier hilft nicht Kochsalz, wohl aber augenblicklich wirkende, kräftige Antiseptica, die in ihrem Auftreten dem späteren Gerbeprozeß nicht hinderlich oder schädlich sind. Die Chemie hat hierfür Mittel genug; ebenso existiren Geheimmittel und nennen wir beispielsweise das Conservirungs- und Desinfections-Pulver

von Lipowitz. Wir wollen jedoch nicht Geheimmitteln nachspüren, noch die oft so theuren fäulnißwidrigen Medicamente aufzählen, vielmehr die Aufmerksamkeit des Lesers auf einen Stoff lenken, der leicht zu haben, unschädlich für den ferneren Verlauf des Gerbeprozesses in jedem Quantum zu verwenden, billig ist und in jeder Hinsicht zweckentsprechend scheint, da wir die Wirkung desselben kennen. Es ist dies das Chlorzink in seiner wässrigen Lösung.

Chlorzink, Zn Cl, ist ein zerfließendes Salz, welches man durch Auflösung des Zinks in Salzsäure in wasserhaltigem Zustande erhält. So dem Wasser zugesetzt, in dem sich die der Fäulniß anheimgefallene rohe Haut bewegt, wirkt es, selbst in kleinen Dosen gegeben, sofort. Es genügt ein Quart 33% haltige Chlorzinklösung auf 2 Cb-Mtr. Wasser. Das Chlorzink hemmt die Zersetzung der Albuminate, befestigt dieselben in der sonst der Zerstörung preisgegebenen Haut und stärkt und kräftigt auf diese Weise die Natur derselben. Sein Auftreten in dem Wasser hat keinerlei üblen Einfluß auf den späteren Verlauf des Gerbeprozesses oder auf die Vorläufer desselben, und hinterläßt dem fertigen Fabrikate auch nicht die geringsten Nachtheile oder Erkennungszeichen, welche an die Anwendung des Chlorzinks erinnern.

Die nächsten Stoffe, welchen wir jetzt in der Gerberei begegnen, sind diejenigen, die dazu dienen, nicht nur das Erweichen, sondern auch das Enthaaren der rohen Haut zu ermöglichen. Wir finden sie unter den Alkalien und alkalischen Erden, den gährenden organischen proteïnstoffhaltigen Substanzen und deren Säuren, sowie unter den stark mit Wasser verdünnten Mineralsäuren, da eben

Stoffe, welche ein Erweichen der Albuminate hervorrufen, endlich auch ein Lösen des Haarsitzes zur Folge haben müssen. Um den Zweck des Enthaarens zu erreichen, bedient man sich im Allgemeinen des Kalks, sei es als gebrannter Kalk, oder als Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium, oder aber als Schwefelarsenik-Schwefelcalcium.

Der Kalk zählt zu den alkalischen Erden und wird als gebrannter Kalk, Aetzkalk, Ca O, zu obigen Zwecken vom Gerber am meisten benutzt.

Der reine Kalk ist eine weiße, auch in der stärksten Hitze kaum schmelzbare, nicht zu verdampfende Masse, welche laugenartig scharf und ätzend schmeckt und thierische Gebilde zerstört. Er gehört zu den billigsten unter den freien alkalischen Basen.

Beim Befeuchten mit Wasser erhitzt sich der Kalk stark, zerfällt unter Aufblähen zu Pulver und giebt dann den gelöschten Kalk oder das Kalkhydrat, CaO HO. Setzt man mehr Wasser hinzu, so entsteht zuerst ein schlüpfriger Brei, Kalkbrei, dann aber unter stärkerem Zusatz eine milchige Flüssigkeit, die Kalkmilch. Erst 1000 Theile kaltes Wasser lösen 1 Theil Kalk und bilden mit dem Wasser eine klare Flüssigkeit: Kalkwasser, welche namentlich das Bestreben hat, Kohlensäure aus der Luft anzuziehen, wodurch ein Häutchen von kohlensaurem Kalk an der Oberfläche entsteht, das bald zu Boden sinkt, sich aber ebenso schnell von Neuem bildet.

Jeder gebrannte Kalk zerfällt bei längerem Liegen an der Luft; er hat dann nicht nur Wasser, sondern auch Kohlensäure aus derselben aufgenommen, läßt sich in der Form des zerfallenen Kalks nicht mehr löschen und ist für den Gerber untauglich geworden; die Pergament- und Trommelfellbereiter benutzen aber dieses an der Luft zerfallene Kalkpulver zum Auftrocknen ihrer Fabrikate.

Man unterscheidet fetten und magern Kalk: ersterer ist reiner und bildet, mit Wasser vermischt, einen Brei, der sich schlüpfrig anfühlt; letzterer hingegen enthält oft 15 bis 30% fremde Stoffe, besonders Magnesia, Eisenoxyd und Thon. Wird Kalk, welcher viel kieselsaure Thonerde enthält, zu stark gebrannt, so versintert derselbe, d. h. er schmilzt; hierbei verbindet sich ein Theil der Kieselsäure, der sich nicht mehr löschen läßt und mit „todtgebrannt" bezeichnet wird.

Soll der Gerber den Kalk zu seinem Geschäfte benutzen, so darf dieser Fall nicht eintreten. Weder der durch das Brennen gelittene, noch an der Luft zerfallene Kalk besitzt die nöthige Kraft, um zweckentsprechend auf die Albuminate der rohen Haut zu wirken. Frisch und gut gebrannter reiner Kalk, regelrecht aufgelöscht und dann gehörig mit kaltem Wasser verdünnt, ist für den Gerber der beste. Er hat in ihm das Mittel, sich seine Kälken gehörig anzustellen und kann dieselben je nach Bedürfniß in der ätzenden, d. h. lösenden Wirkung thierischer Hautgebilde verstärken oder mildern. Soll der erstere Fall eintreten, so genügen kleine Zusätze von den uns bekannten Ammoniak-, Kali- oder Natron-Verbindungen, welche für sich allein schon im Stande sind, den Sitz der Haare zu lockern; im letzteren Falle aber wirken Portionen von kohlensaurer Magnesia oder Thon, dem frisch gelöschten Kalk gegeben, überaus mildernd und verhüten jedes heftige Prallwerden des zu kälkenden Felles. Angewärmte Kalkmilch zu gleichem Zweck anzuwenden halten wir unter Umständen für zweckdienlich, jedoch auch hier paßt „nicht Eines für Alle". Sogenannter „fauler Kalk" ist durch den öfteren Gebrauch auf zu kälkende Felle und durch die Aufnahme der Produkte fauliger Gährung mehr oder weniger seiner Natur nach verändert; er erweicht zwar sehr die Albuminate der Haut, hat jedoch die Fähigkeit verloren, dieselben dabei zu schwellen

und so die Haut „prall“ zu machen. Den Grund, weshalb angewärmte Kalkmilch die damit in Berührung gebrachte rohe Haut nicht schwellt, haben wir bereits früher angegeben.

Aber selbst in der mäßigsten Form des Einwirkens auf die Albuminate der Haut ist die Anwendung des Kalks als Aetzkalk für den Gerber nicht immer zulässig. Fettige oder gar verbrannte Stellen der rohen Haut werden unter dem Einflusse des Aetzkalks oft vollends dem Verderben zugeführt; ebenso leidet die Wolle zu enthaarender Wollfelle unter dem Einflusse desselben. Deshalb muß der Gerber zu Mitteln greifen, welche diese Uebelstände nicht zur Folge haben.

Soll die rohe Haut, namentlich die in ihren Eiweißkörpern geschädigte, ohne Nachtheil für dieselbe nur durch Zerstörung der Haare in kürzester Zeitfrist enthaart werden, so dient hierzu das Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium. Rudolph Böttger wies zuerst auf die Wirkung dieses Stoffes hin.

Das Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium oder Calciumsulfhydrat, CaS HS, ist eine Verbindung des Aetzkalks mit Schwefelwasserstoffgas. Es wird im Großen, wenn auch oft verunreinigt, so doch immer noch brauchbar für den Gerber, in den Gasfabriken durch das Streichen des Leuchtgases durch auf Horden flach ausgebreiteten, schwach angefeuchteten gebrannten Kalk gewonnen, der dann den Namen „Grünkalk“ führt. Will man das Calciumsulfhydrat selbst und in reinem Zustande bereiten, so wird gelöschter Kalk mit Wasser verdünnnt und in diese Mischung Schwefelwasserstoffgas unter stetem Umrühren geleitet. Um ein Absorbiren des Gases richtig vor sich gehen zu lassen, bedient man sich mit Vortheil eines sogenannten Woulff-schen Apparates und fährt mit der Behandlung so lange fort, bis kein freier Aetzkalk mehr vorhanden. Interessante Aufzeichnungen über die Bereitungsweise des Calciumsulf-

Hydrates finden wir in dem technischen Blatte „Zeitung für Lederfabrikation und Lederhandel“ 1858, Nr. 28, sowie über dessen Wirkung ebendaselbst in Nr. 25. Versuche haben ergeben, daß das wirksame Moment nur die doppelte Schwefelungsstufe des Kalks ist, im sogenannten Grünkalk also nur das Calciumsulfhydrat, welches die haarzerstörende Eigenschaft besitzt. Durch Beigabe von Cyancalcium wird dieselbe noch mehr erhöht.

Nach Mulder bestehen die Haare aus Proteïnbioxyd und Proteïntritoxyd, in welchen nur eine gewisse Menge Sauerstoff durch Aequivalente von Schwefel und Stickstoff vertreten ist. Jede weitere Quantität Sauerstoff kann im Haar durch eine weitere äquivalente Menge Schwefel ersetzt werden, und hierin liegt die Wirkung des Calciumsulfhydrats begründet. Betrachtet man das zerstörte Haar unter dem Mikroskop, so findet man die das Haar äußerlich umgebende und einhüllende Zellenschicht durch die Einwirkungen des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums völlig verschwunden und die sonst fest verbundenen Fasern der eigentlichen Haarsubstanz von einander losgelöst, außer Zusammenhang und breiartig erweicht. Die doppelte und nicht die einfache Schwefelungsstufe übt die zerstörende Wirkung auf das Haar.

Calciumsulfhydrat und Cyancalcium sind beide im Gaskalk enthalten, auch im Wasser sehr leicht löslich. Da nun aber der Gaskalk oft bis 30 % Aetzkalk enthält und gerade die Wirkung desselben bei dem Gebrauch dieses Enthaarungsmittels eine für die zu enthaarende Haut oft sehr nachtheilige sein kann, so ist es rathsam, den Gaskalk nur in seiner Auflösung zu benutzen und den breiartigen Rückstand, welcher zum großen Theil aus Aetzkalk besteht, fern zu halten. Die Lösung selbst muß möglist viel Calciumsulfhydrat enthalten, also damit stark geschwängert sein; schwache Lösungen zerstören nur in so weit Haare, als sie im Stande sind, äquivalente Men-

gen Schwefel abzugeben. Es dürfte dann wohl der Fall sich wiederholen, daß dem Gerber, welcher sich des Gaskalks bedient, in dem erwünschten Erfolg aber durch die Gabe zu geringer Dosen sich getäuscht sieht, dieselbe Antwort auf sein Befragen, „wie dem abzuhelfen", wird, welche W. Kampffmeyer in Berlin, der die Anwendung des Grünkalks zuerst praktisch in Norddeutschland einführte, einem seiner Collegen im gleichen Falle gab: „Ich thue Grünkalk hinein." Grünkalk mit säurehaltigen Lohbrühen unachtsamerweise in Berührung gebracht, läßt aus demselben giftige Gase, wie Cyan und Schwefelwasserstoff, entwickeln, welche unter Umständen sofort ihre tödtliche Wirkung äußern.

Sollen Wollfelle enthaart werden, so kommt es namentlich darauf an, die Güte der auffitzenden Wolle nicht zu gefährden. Der Gerber ist in diesem Falle gezwungen, seinen Kalk nicht von der Haar-, sondern von der Aasseite aus auf die Hautgebilde einwirken zu lassen; er „schwödet" das Fell ab, d. h. bestreicht entweder die Aasseite mit Aetzkalk oder mit Grünkalk, oder mit Schwefelarsenik-Schwefelcalcium, faltet die bestrichenen Felle in ihrem Anstrich zusammen, und wartet, bis durch diese Operation sich die Haare lösen. Im ersteren Falle wirkt der Aetzkalk auf die Albuminate. Gleichzeitig tritt von außen faulige Gährung ein, und so wird der Sitz der Haare resp. der der Wolle gelockert.

In den beiden letzten Fällen werden die Wurzeln der Haare wie die der Wolle, durch die vom Aas aus bis dahin in die Haut vordringende höhere Schwefelungsstufe des Kalks zerstört; so ihres Anhaftpunktes beraubt, lassen sich Haare wie Wolle ohne jeden weitern Nachtheil entfernen.

Schwefelarsenik-Schwefelcalcium oder das sogenannte Rhusma ist eine Verbindung des Dreifach-Schwefelarseniks, Auripigmentes, Operment oder Rauschgelb genannt, As_2S_3, und Kalkhydrats. 1 Theil Operment

wird mit 2—3 Theilen Kalk vermengt, wodurch arsenikſaurer Kalk und eine Verbindung von Schwefelarſenik mit Schwefelcalcium entſteht. Das Dreifach-Schwefelarſen wird künſtlich erzeugt durch Zuſammenſchmelzen von arſeniger Säure und Schwefel, enthält dadurch ſtets einen bedeutenden Zuſatz von arſeniger Säure und iſt deshalb höchſt giftig. Nur der höheren Schwefelungsſtufe des Kalks, wie wir ſie in dem Schwefelwaſſerſtoff-Schwefelcalcium kennen gelernt, verdankt das Rhusma die von dem Gerber gewünſchte Eigenſchaft.

Wir nennen hier nochmals das *cryſtalliſirte Schwefelnatrium*, welches von dem Leiter der Verſuchsſtation für Lederinduſtie des k. k. Handelsminiſteriums in Wien, Herrn W. *Eitner*, eingeführt, jetzt vielfach zum Enthaaren der rohen Haut benutzt wird, ſei es für ſich allein in einem in Waſſer gelöſten Zuſtande oder dem Kalkhydrat beigegeben. Mit letzterem zu einem Brei vermiſcht, löſt es die Haare der damit beſtrichenen Haut in kurzer Zeit, ja zerſtört dieſelben vollends bei ſtarker Concentration der Löſung; die ſo behandelte Haut trägt aber ſtets den Character gekälkter Waare an ſich.

Wurden bisher diejenigen *anorganiſchen* Stoffe behandelt, welche ein *Enthaaren* der rohen Haut unter Benutzung des Kalks ermöglichen, ſo hätten wir uns jetzt den *organiſchen* Stoffen zuzuwenden, welche gleichen Erfolg erzielen, wollen aber in Berückſichtigung des ſpäter Folgenden jetzt erſt diejenigen Stoffe behandeln, welche das Entfernen des durch den Vorgang des Kälkens in der rohen Haut mechaniſch eingelagerten Kalkes aus derſelben bezwecken.

Jeder Gerber kennt aus eigener Anſchauung die großen Uebelſtände, welche durch Zurückbleiben von Kalk in der enthaarten Blöße entſpringen. Wir ſelbſt haben darauf aufmerkſam gemacht und die abſolute Nothwendigkeit nachgewie-

sen, diesen der Haut mechanisch beigebrachten Kalk wieder aus derselben zu entfernen.

Als Mittel hierzu bedient man sich der Stoffe, welche ein Auswaschen des Kalks aus der reinzumachenden Blöße erleichtern und fördern. Reines Wasser, Ammoniakbeizen, süße Beizen, Kothbeizen, Blutpulverbeizen und diluirte Chlorwasserstoffsäure-Lösung sind die verbreitetsten.

Reines klares Wasser löst den Kalk, jedoch, wie bekannt, nur in sehr geringem Grade. Mechanisches Bearbeiten der zu entkälkenden Haut hilft; die Haut wird jedoch ohne sogenannte Beizen nicht rein, d. h. es verbleiben Kalktheilchen, die ihrer ferneren Bereitung zu Leder zuwider sind und dem fertigen Fabrikat uns wohlbekannte Mängel geben. Deshalb sucht der Gerber den in der enthaarten Blöße eingelagerten Kalk durch chemische Mittel zu lösen, d. h. den Kalk einer Verbindung zuzuführen, vermittelst welcher er sich mehr oder weniger leicht im Wasser löst und mit diesem durch ferneres mechanisches Bearbeiten ausschwemmen läßt.

Zu diesem Zwecke wählt man zuerst den „Sumpf". Der Ammoniakgehalt des letzteren ließ vor Allem die vom Kalk aufgenommene Kohlensäure absorbiren. Kohlensäure und Ammoniak vereinigen sich in verschieden Verhältnissen mit einander. 1 Volumen Kohlensäure mit 2 Volumen Ammoniak geben ein Verhältniß, welches durch die Formel $NH_3 . CO_2$ dargestellt wird, und welches Salz sich im Wasser sehr leicht löst. Es war somit der erste Uebelstand der Unlöslichkeit des Kalks hinweggeräumt. Dann griff man weiter und wendete sogenannte „süße Beizen" an, welche den Kalk in lösliche Verbindungen hinüberführen.

Kleie oder Mehlkleister, ein Gemisch von $^2/_3$ Weizenkleie und $^1/_3$ Hafermehl, werden als das Zweckdienlichste oft empfohlen.

Die Bestandtheile des Weizens stellen sich nach vielen Untersuchungen im großen Mittel wie folgt:

Kleber, Eiweiß	12,66
Stärkemehl, Gummi, Traubenzucker	68,85
Oel	1,55
Zell- und Holz-Substanz	2,09
Aschenbestandtheile	1,69
Wasser	13,16
	100,00.

Die Bestandtheile des Hafers sind folgende:

Kleber, Eiweiß	12,66
Stärkemehl, Gummi, Traubenzucker	54,30
Oel	6,09
Zell- und Holz-Substanz	11,01
Aschenbestandtheile	3,42
Wasser	12,52
	100,00.

Vergl. von Bibra: „Das Brod."

Es sind in der Kleie des Weizens die Kleberbestandtheile und Eiweißverbindungen, in dem Mehle des Hafers diese und die übrigen Stoffe, welche sich leicht durch Gährung der Zuckerbildung zuführen lassen. Diese Zuckerbildung wirkt hier allein; jede weiterschreitende Gährung schafft Säuren, welche, wie die Milchsäure, die Essigsäure u. a., keineswegs leicht lösliche Salze mit dem Kalk bilden.

Kalk löst sich in reichlicher Menge in Zuckerlösung.

Ist dies geschehen und kocht man die letztere, so scheidet sich eine Verbindung C_{12} H_{11} O_{11}. 3CaO als flockiger Niederschlag ab.

Es lag somit für den denkenden Gerber nahe, statt der in ihrer Bereitung zeitraubenden, künstlich zu beschaffenden Zuckerlösung eine jederzeit leicht anzustellende andere Zuckerlösung zu schaffen. Der gewöhnliche Runkelrüben-Syrup bot das entsprechende Material und hatte nebenbei den großen Vortheil, daß es in der Hand des Gerbers lag, sich die zu gebrauchende Zuckerlösung so stark, wie es ihn gut dünkte, zu machen; er geht dabei gleichzeitig dem großen Uebelstande aus dem Wege, daß die Zuckerlösung durch schnell voranschreitende Zersetzung einer nachtheiligen Säurebildung entgegengeführt wird.

Diese Zuckerbeizen sind vornehmlich zu empfehlen, da jede Zuckerlösung, namentlich im concentrirten Maße, nebenbei die Eigenschaft besitzt, Fäulniß fern zu halten, wogegen die Mehl- und Kleienbeizen, den Weg der Zersetzung gehend, nicht nur Propionsäure, auch Metacetonsäure genannt, leicht bilden, sondern auch Produkte fauliger Gährung schaffen, welche die vollständige Zerstörung der reinzumachenden Blöße im Gefolge führen.

Wir hatten früher auf die gefahrbringenden Eigenschaften des „Sumpfes" hingewiesen und die Mittel angegeben, die in dem Sumpf wirkenden Stoffe auf anderem, unschädlicherem Wege zu beschaffen, und wollen dies jetzt auch auf das Verfahren des Entkälkens ausdehnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, bediente man sich des Taubenmistes oder Hundekothes, womit jedoch das Unreinliche, der Gestank und selbst die Gefahr schnell eintretender Fäulniß nicht gehoben war; denn die in den genannten Excrementen wirkende Kraft läßt sich auf den Gehalt an Phosphorsäure und die darin enthaltenen Stickstoff-

Verbindungen zurückführen, und diese sind in einem reinlicheren Zustande und für die enthaarte Blöße weniger gefahrbringend, ohne Zugabe bereits in Fäulniß übergegangener Stoffe anderwärts zu beschaffen. Ebenso könnte der bei Auflösung dieser Kothmassen sich bildende Schleim, welcher ein Schlüpfrigmachen der einzelnen Hauttheile bewirkt und so dazu beitragen hilft, das Ausschwemmen des Kalkes aus den Poren der Haut auf mechanischem Wege zu erleichtern, auf andere weniger schmutzige Weise, z. B. durch Auflösung von Leinkuchen in warmem Wasser bereitet werden.

Das sogenannte Blutpulver liefert hier das entsprechende Mittel. Blutpulver, auch Blutguano oder Blutschwärze genannt, ist eine aus Thierblut erzeugte, mit Gips aufgetrocknete Masse. Die wirsamen Momente bilden die Stickstoff- und Phosphor-Verbindungen, welche mit dem Kalk, namentlich unter Beigabe von kleinen Dosen Essigsäure, lösliche Verbindungen eingehen.

Blutguano besteht hauptsächlich aus

Stickstoff	3,6
Phosphorsäure	5,3
Alkalisalze	3,3
Kohlensaurer Kalk . . .	12,8
Sand	12,6
Schwefelsäure	11,6
Wasser	50,68
	100,00

Blutschwärze führt an

Stickstoff	2,5
Phosphorsäure	4,5
Kohlensaurer Kalk . . .	15,0
Sand	11,0
Latus . . .	33,0

Transport . . .	33,0
Schwefelsäure	10,0
Wasser	57,0
	100,0

Die Wirkung der Stickstoff-Verbindungen auf Kalkhydrat ist bekannt. Phosphorsaure Alkalisalze sind im Wasser löslich. Mit Kalk geben die phosphorsauren Salze einen Niederschlag, welcher beim Ansäuren mit Essigsäure oder Salpetersäure leicht verschwindet, und hierin ist die Brauchbarkeit des Blutpulvers zum Entkälken der enthaarten rein zu machenden Blöße begründet. Frei von Gestank, frei von der Gefahr plötzlich eintretender Verwesung, kann der Gerber damit sicher arbeiten, und es ist die Entfernung der Koth- und Sumpfbeizen aus den Gerbereien, hingegen die Einführung des genannten Verfahrens überall wünschenswerth, selbst in Saffianfabriken, wo die Hundekothbeizen heute noch für die spätere Annahme mancher Farben als Nothwendigkeit angesehen werden.

Um stärkere Lederſorten zu entkälken, hatte man sich der Chlorwasserstoffsäure bedient. Es giebt nämlich eine Verbindung von Calcium mit Chlor, welche man durch Auflösen von Kalkhydrat in Chlorwasserstoffsäure erhält und die Chlorcalcium Ca Cl + 6 HO genannt wird. Diese an der Luft zerfließende, durch Wasser leicht aus der Haut zu entfernende Verbindung soll hier erreicht werden; jedoch ist das Maß der zu gebenden Salzsäure schwer zu bestimmen, und jedes Zuviel bringt die Haut in einen gewissen Grad von Schwellung, der namentlich für Oberleder nichts taugt.

Mit Vorsicht gebraucht, liefert die Chlorwasserstoffsäure entsprechend günstige Resultate für schwerere Brandsohlleder-Sorten, wo ein gewisser Stand dem fertigen Fabrikat verbleiben soll; ihre Anwendung muß vollständig unterbleiben,

wo das Enthaaren der rohen Haut durch „Grünkalk" vorgenommen wurde, da Rückstände desselben in der mit Chlorwasserstoffsäure zu reinigenden Haut das fertige Fabrikat fleckig erscheinen lassen.

Zum Schluß sei noch angeführt, daß Knapp vorgeschlagen hat, um den bei aller Mühe und Vorsicht der Haut verbleibenden Kalkrest dennoch für das fertige Fabrikat, namentlich alaungar zu machender Häute unschädlich zu machen, die reingemachte Blöße einer Seifenbrühe zu übergeben. Durch das Einlegen der kalkhaltigen Blöße in Seifenbrühe bildet sich Kalkseife, eine amorphe, weiche und biegsame Verbindung, welche für die Geschmeidigkeit der Faser nicht nachtheilig ist und dem Prozeß des Gerbens nicht hemmend entgegentritt.

Kehren wir zurück zu den organischen Stoffen, welche der Gerber zum Enthaaren seiner rohen Haut bedarf. Es sind dies die Albuminate der rohen Haut selbst, so wie die gährungsfähigen Momente organischer Substanzen und proteïnstoffhaltiger Vegetabilien.

Früher wurde darauf hingewiesen, daß im Fall ein Enthaaren der rohen Haut durch faulige Gährung regelrecht vor sich gehen soll, die Albuminate der ersteren in nichts geschwächt sein dürfen. Der Vorgang des Schwitzens basirt eben nur darauf, daß die Eiweißkörper der Haut zur fauligen Gährung übergeführt werden und so der Sitz der Haare sich lockert. Faulige Gährung, d. h. die „freiwillige Zersetzung organischer Stoffe, bezeichnet man mit dem Namen „Fäulniß". In dem thierischen Körper kommt eine Anzahl höchst zusammengesetzter Stoffe vor, welche

hauptsächlich Kohlenstoff, Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff, stets aber auch geringe Mengen von Schwefel, manche auch Phosphor enthalten. Diese Gruppe benennt man nach dem am allgemeinsten bekannten Stoff derselben mit dem Namen „Eiweiß".

Das Eiweiß ist ein weißes oder blaßgelbes Pulver, geruch- und geschmacklos, reagirt alkalisch und schwillt im Wasser zur schleimigen, schäumenden Masse, in welchem es sich endlich löst.

Reines Albumin ist hingegen an und für sich im Wasser unlöslich. Im Blutserum und im Eiweiß verdankt es seine Löslichkeit und Mischbarkeit mit dem Wasser nur dem Natron, mit dem es dort vereinigt ist, sowie der Gegenwart alkalischer Salze mit alkalischer Basis, von dem es bei einiger Concentration ebenfalls in den löslichen Zustand versetzt wird. Das durch schnelles Abwaschen hiervon befreite Albumin löst sich im Wasser nicht mehr auf; es tritt somit das Eiweiß in mehreren Modificationen auf, hauptsächlich aber in zweien, einer löslichen und einer unlöslichen. Mit den Alkalien und den alkalischen Erden bildet das geronnene wie das ungeronnene Eiweiß auflösliche, mit den meisten Erd- und Metallsalzen dagegen, namentlich mit den Salzen der schweren Metalloxyde unauflösliche Verbindungen. Durch Weingeist, Kreosot und Gerbsäure wird das Eiweiß zum Gerinnen gebracht. Starker Weingeist fällt das Eiweiß in die unlösliche Modification, verdünnter Weingeist aber ohne diese Veränderung. Die meisten Mineralsäuren fällen das Albumin; die dreibasische Phosphorsäure macht eine Ausnahme. Sehr verdünnte Mineralsäuren sind ebenfalls im Stande, das Eiweiß zu lösen. Säuren, zu der Reihe der fetten Säuren $C_{2n}\,H_{2n}\,O_4$ gehörend, wirken wie andere organische Säuren theils lösend, theils auch coagulirend auf das Eiweiß. Von den für den Gerber so wichtigen ersten Gliedern dieser Säurengruppe

lösen Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure das Eiweiß, während Buttersäure dasselbe coagulirt; die Reihe der Oelsäuren, die der aromatischen Säuren und die Phenyl-Verbindungen lassen das Eiweiß mehr oder minder erstarren. Ebenso bekannt ist, daß sich das Albumin im trockenen Zustande bis + 80° R. ohne Veränderung erhitzen läßt während es sich in der wässerigen Lösung bereits bei + 50° R. trübt und unter erhöhter Temperatur flockenartig abscheidet.

Die chemische Formel des Albumins ist, der prozentischen Zusammensetzung entsprechend, in Regnault-Strecker's „Kurzes Lehrbuch der Chemie" wie folgt angegeben:

$$C_{144}\ H_{112}\ N_{18}\ S_2\ O_{44} = C_{72}\ H_{112}\ N_{18}\ SO_{22}.$$

Zur Fäulniß hinneigend, bilden sich bei der freiwilligen Zersetzung der eiweißartigen Stoffe, welche bei mittlerer Temperatur im feuchten Zustande sich schnell einstellt, eine bedeutende Menge sehr flüchtiger fetter Säuren, Ammoniak, flüchtige organische Basen, Leucin, Tyrosin, Leucinsäurenitril, ein flüchtiger krystallinischer Stoff vom Geruch der Excremente, und amorphe, nicht genau bekannte Stoffe.

Bei dem Prozeß des Schwitzens sind diese Momente der Fäulniß scharf ausgeprägt; jeder Gerber hat Gelegenheit, die Folgen derselben zu beobachten, kennt aus eigener Erfahrung die verdorbene und mit Ammoniakgas sehr geschwängerte Atmosphäre seiner Schwitze. Verläuft der Prozeß des Schwitzens regelrecht, so darf Fäulniß nur so weit eintreten, daß sich der Sitz der Haare lockert; dann wird der Fäulniß Halt geboten. Hierzu ist nöthig, daß die Albuminate in der rohen, abzuschwitzenden Haut in nichts gelitten haben; sie dürfen sich ferner in keinem fäulnißwidrigen Zustande befinden, und ebenso muß der Prozeß des Schwitzens bei niederer Temperatur und dem Vorhandensein von Wasser vor sich gehen.

In den meisten Fällen absorbirt die „freiwillige" Zer-

setzung eines organischen Körpers Sauerstoff unter Wärme-Entwicklung. Der für den Gerber passende Temperaturgrad bei der hier mit der rohen Haut vorzunehmenden Operation liegt zwischen + 7 und + 15° R. Hat die Fäulniß einmal begonnen, so kann man den Zutritt von Luft abhalten, ohne daß damit die Fäulniß selbst aufhört. Ist unter diesen Verhältnissen der Haut das nöthige Wasserquantum gegeben und dafür gesorgt, daß dasselbe nicht verdunsten kann, also der Haut und dem Raum, in welchem die letztere zum Abschwitzen sich befindet, verbleibt, so wird der Prozeß des Schwitzens regelrecht von Statten gehen, ohne jedes weitere Zuthun des Gerbers. Anders verhält es sich, wenn bei eintretender freiwilliger Zersetzung mehr Wasser verbraucht wird, als nöthig, und dasselbe der Haut durch Verdunstung verloren geht. Es tritt dann Verwesung ein, eine Veränderung, welche die organischen Körper durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft unter Mitwirkung des Wassers erleiden und wodurch sie völlig zerstört werden. Die Bedingungen, unter denen die Verwesung eintrit, unterscheiden sich von denen der Fäulniß wesentlich dadurch, daß erstere um so kräftiger auftritt, je weniger Wasser den Zutritt der Luft hindert. Größere Wassermengen, Absperrung der atmosphärischen Luft verzögern die Verwesung; sie wird begünstigt durch langsames Austrocknen der befeuchteten Substanz.

Dies bestätigen die Vorgänge in unserer Schwitze. Man erhält deshalb darin eine möglichst gleichmäßige feuchte Atmosphäre; man verschließt die Schwitze, nachdem die zu schwitzende Haut hineingehängt und wehrt so dem Eintritt der atmosphärischen Luft. Man giebt zur richtigen Zeit der Haut Wasser, um jedem Erhitzen derselben vorzubeugen und jedes mechanische Festklemmen des Haares in der vertrocknenden Epidermis zu verhüten. Wird hierbei Wasserdampf in Anwendung gebracht, so beschleunigt die Temperatur des-

selben die Vorgänge des Schwitzprozesses; die letztere wirkt sehr bald zerstörend, sowie sie + 15 bis + 20° R. überschreitet, und ist deshalb Vorsicht zu empfehlen.

Soll ein Enthaaren der rohen Haut durch faulige Gährung ohne die Operation des Schwitzens erreicht werden, so muß die Haut sich in einer Flüssigkeit bewegen, die selbst zur fauligen Gährung hinneigt, in Folge dessen der Haut der nöthige Grad der Fäulniß von außen zu getragen wird.

Hierher gehört das Verfahren des Enthaarens der Haut in Salzlake, bei welchem es wieder die Albuminate der Haut sind, die ein Enthaaren derselben durch faulige Gährung zu Wege bringen. Das Eiweiß, durch Kochsalz in der Haut gelöst und aus derselben in die die Haut umgebende Flüssigkeit hineingeschwemmt und vertheilt, wird dort gar bald der Fäulniß zugeführt; Ammmoniak-Verbindungen treten auf und lassen an der schwach gesalzenen Haut durch freiwillige Zersetzung ihrer Eiweißkörper die Haare sich ablösen.

Die eiweißartigen Stoffe, welche wir erwähnt, finden sich nicht allein in dem thierischen Organismus, sondern auch im Pflanzenreich. Man gab ihnen den Namen Proteïnkörper von πρῶτος, proteus (d. h. ich bin der Erste), eine Bezeichnung, die leicht zu Irrungen Anlaß geben kann, insofern man Proteïn ein in ihnen angenommenes zusammengesetztes Radical nannte, dessen Nichtexistenz später erwiesen wurde.

Die Proteïnkörper sind es, welche den Thierfaserstoff oder das Thierfibrin, den Kleber oder das Pflanzenfibrin, den Thierkäsestoff oder das Caseïn, den Pflanzenkäsestoff oder das Legumin, den Eiweißstoff oder das Albumin und die Diastase bilden. Ihre gemeinschaftlichen Reactionen sind: 1. sie werden aus der essigsauren Lösung durch Blutlaugensalz gefällt, 2. durch concentrirte Salzsäure bei gelinder Wärme

und Luftzutritt blau, 3. durch concentrirte Salpetersäure beim Erhitzen citronengelb gefärbt.

Nach Strecker's „Lehrbuch der Chemie" ergaben die Analysen die Zusammensetzung des Proteïns wie folgt:

	Sogenanntes Proteïn		
	aus Eiweiß	aus Fibrin	aus Caseïn.
Kohlenstoff .	54,0	53,1	54,6
Wasserstoff .	7,1	6,9	7,1
Stickstoff . .	15,6	14,1	15,8
Sauerstoff .	21,8	25,2	21,8
Schwefel .	1,5	0,7	0,7
	100,0	100,0	100,0

Wir finden im Blut-Albumin wie im Pflanzen-Albumin dieselben Momente gleich gährungsfähig, ebenso gleich hinneigend zur freiwilligen Zersetzung. Kommt nun ein im Zustande der Fäulniß befindlicher Körper mit einem andern, für sich allein der Fäulniß noch nicht verfallenen organischen Stoffe in Berührung, so erleidet letzterer sehr häufig auch eine Zersetzung. Er wird hiedurch erst in Gährung, später in Fäulniß übergeführt.

Soll demnach die rohe Haut durch faulige Gährung ohne die Operation des Schwitzens ihre Haare lassen, so ist nur nöthig, dieselbe Flüssigkeiten zu übergeben, welche die genannten Vorbedingungen enthalten, also entweder die Momente der Gährung bereits mit sich führen oder solche in sich hineintragen lassen und schließlich zur fauligen Gährung übergehen. Zu diesen Flüssigkeiten gehören beispielsweise hier genannt und in der Praxis angewendet: säuernde Milch, gährender Mehlkleister u. dgl. Ueberall bilden sich in diesen Flüssigkeiten zuerst vegetabilische Säuren, welche wie bekannt, nicht Produkte der Fäulniß, sondern Produkte der Gährung sind. Diese Säuren, die unteren Glieder der

Gruppe der fetten Säuren, sind: Ameisensäure, Essigsäure, Propionsäure, welche die Albuminate der Haut erweichen, lösen, aus der letzteren herausschwemmen und sie so der die Haut umgebenden Flüssigkeit zuführen.

Fand bis dahin in den gährenden proteïnhaltigen Flüssigkeiten nur eine neue Organisation des sich zersetzenden Stoffes statt, so tritt jetzt freiwillige Zersetzung, d. h. Fäulniß ein, die den Sitz des Haarfollikels in der auf diese Weise zu enthaarenden Haut vollends lockert. Die schlechteste Stinkfarbe eines Sohlleder-Schwellganges liefert aus gleichem Grunde ähnliche Resultate. Tritt hier voranschreitende Fäulniß zu heftig auf, so genügen einige Hände voll Kochsalz, dieser sowie der zuerst genannten Flüssigkeit gegeben, um hier Schranken zu ziehen.

Die Vorgänge, unter denen dann das Kochsalz fäulnißwidrig wirkt, sind ähnlich wie die in der Weißgerberei. Von den in der Flüssigkeit enthaltenen Säuren tritt nämlich die Essigsäure zum Natron des Kochsalzes; die Chlorwasserstoffsäure aber wendet sich den Eiweißkörpern der Haut zu, und hemmt so den Fortgang ihrer freiwilligen Zersetzung.

Daß gährende Proteïnkörper und die Produkte ihrer Zersetzung es sind, welche den Sitz der Haare derjenigen Haut lösen, die der Steppenbewohner behufs ihrer Enthaarung einem Düngerhaufen übergiebt, bedarf wohl nicht erst der Erläuterung. Welcher Grad der Zerstörung hierbei erreicht wird, gilt ihm gleich, denn nicht nur die Haare, sondern die ganze Schicht der Epidermis soll sich oft durch diese gewiß empyrische Methode entfernen lassen.

Wir wissen, daß die durch faulige Gährung enthaarte, zu Sohlleder bestimmte rohe Haut vor ihrer

Gerbung den Schwellprozeß durchzumachen hat und deshalb solchen Flüssigkeiten übergeben werden muß, welche sie für den später folgenden, den eigentlichen Gerbeprozeß, vorbereiten. Es sollen hierdurch nicht nur die Albuminate, sondern auch die leimgebende Substanz der rohen Haut befähigt werden, dem fertigen Fabrikat entsprechend, eine chemische Verbindung mit der Gerbsäure einzugehen. Wir wissen ferner, daß diese zum Schwellen der Sohlleder bestimmten Brühen aus der wässerigen Lösung bereits durch den Prozeß des Gerbens in Gährung übergegangener tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien bereitet werden, und daß gerade die sich umbildenden Proteïnkörper derselben es sind, welche die verlangte Wirkung hervorrufen.

Bekannt ist, daß Kohlenhydrate und Proteïnkörper in ihren Verbindungen mit andern Stoffen den Bau der Pflanzen ausmachen; sie lagern sich selbst in jeder Pflanze als solche ab und lassen sich entweder als stickstofffreie Substanzen, wie Zellstoff, Pflanzengallerte, Zucker, Gummi, Stärkemehl, Fett und Wachs, oder als stickstoffhaltige, wie Eiweiß, Faserstoff und Käsestoff, wiedererkennen. Ebenso ist die für den Gerber so wichtige Gerbsäure in allen Theilen der Pflanze aufgespeichert. Forstrath Dr. Hartig äußerte sich in der XIII. General-Versammlung des Vereins deutscher Gerber dahin, daß der Gerbestoff ein in Größe, Form und Bildung dem Stärkemehl der Eiche durchaus gleicher, aber in kaltem Wasser löslicher, durch Eisensalze sich schwarzblau färbender Körper ist, der wie Stärkemehl, Klebermehl, Inulin in die Gruppe der Reservestoffe gehört, die, im Herbste gebildet, den Winter über in den Rinde-, Mark- und Markstrahlzellen in fester Form abgelagert sind, umimaufsteigenden Pflanzensafte des Frühjahrs wieder aufgelöst, den Stoff zu liefern für die Neubildungen jedes Jahres an Trieben, Blättern, Blüthen und Holzschichten, die den Reservestoffen

der vorgebildeten Baumtheile ebenso entstammen, wie die junge Kartoffelpflanze den Reservestoffen der Knolle, wie das Hühnchen dem Dotter des Eies entstammt.

Je jünger nun die Pflanze, je kräftiger ihre Ernährung, je günstiger ihr Standort, um so weniger sind die Schichten einzelner Theile derselben verholzt, oder wie es bei der Rinde der Fall, gar abgestorben, und um so mehr gährungsfähige Momente sind darin abgelagert.

Der Werth gerbstoffhaltiger Rinden sowie sämmtlicher zum Gerben benutzter tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien begründet sich demnach für den Gerbeprozeß mit in dem Vorhandensein und in der Art des Auftretens dieser gährungsfähigen Stoffe. Daß die anorganischen Bestandtheile der Pflanzen, namentlich die löslichen Kieselerdehydrate, hierbei eine ebenfalls für den Gerber wichtige Rolle spielen, hat die Praxis längst anerkannt. Sie bevorzugt diejenigen Eichenrinden, deren Standort das Vorhandensein von kieselsaurer Thonerde in den feldspathhaltigen Mineralien des verwitternden Granit-, Porphyr-, Thonschiefer- und Basalt-Gesteins als constantes Gemengtheil reichlich aufweisen, und begehrt nicht Rinde, welche auf Kalkboden gewachsen, der fast nur kohlensauren Kalk, gemischt mit kohlensaurer Talkerde oder mit schwefelsaurem Kalk, enthält.

Sind auch die Elementarbestandtheile der Pflanze in ihren Kohlenhydraten und Proteïnkörpern qualitativ ermittelt worden, weiß man auch, daß sie aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff, Stickstoff und kleinen Portionen Schwefel bestehen, so fehlen doch spezielle quantitative Analysen gerade über diese den gerbstoffhaltigen Vegetabilien beigegebenen Stoffe, wodurch die für die zu gerbende Haut so verschiedenen, oft so nach-

theilig wirkenden Eigenschaften derselben erkannt werden könnten.

Der Gerber hat bis heute bei der Auswahl seiner proteïnhaltigen Gerbstoffe keinen anderen Weg, als den der Praxis, um hier das für ihn Taugliche zu finden, und die durch die Praxis gewonnene Erfahrung ist eine bis heute noch sehr begrenzte im Verhältniß zu der großen Zahl der in der Natur vorkommenden tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien.

Diese Erfahrung hat gelehrt, daß zum Schwellen und zur Erzeugung eines festen und haltbaren Sohlleders die junge Eichenrinde die beste ist. Als äußeres Merkmal guter Eichenrinde betrachtet man nach dem Ausspruch Wohmann's eine gesunde Epidermis, unverholzt und ohne Flechtenbildung, mit Pocken reichlich überdeckt; ferner weißes, starkes Fleisch, das im Bruch wegen der weiten, mit Stärkemehlkörnern gefüllten Saftgänge ein mehliges, sandiges und im Schnitt marmorirtes Ansehen hat, auf der inneren Seite aber mit weit vorstehenden Spiegelfasern, gleichsam Furchen bildend, versehen ist.

Hartig sagt darüber: „In dem Maße, als die Rinde jüngerer Baumtheile mächtiger entwickelt ist, finden sich darin eine größere Menge von Rinde- und Markzellen nesterweise, in hohem Grade dickwandig, ähnlich wie in unedlen Birnen, steinharte Concremente bildend. Obgleich diese in den Schnittflächen weißlich erscheinenden Steinzellennester an sich keinen Gerbstoff enthalten, so sind sie doch stets ein Zeichen höheren Gerbstoffgehaltes der Spiegelrinde." Vergleiche Hartig „Ueber den Gerbestoff der Eiche", Stuttgart 1869.

Als mustergültig wollen wir hier eine junge Rinde der Traubeneiche, Quercus robur, hinstellen, die in den sonnigwarmen, für den Weinbau fast culturfähigen Gehängen der Rheinprovinz gewachsen, öfter auf ihre Zusammensetzung ge-

prüft, in der Analyse folgendes Resultat durchschnittlich ergab:

Gerbsäure	20,75 %
Gallusäure	1,40 %
Zucker	2,04 %
Proteïnstoffe	4,14 %.

Unter Anwendung solcher oder diesen in der quantitativen Zusammenstellung ihrer Elementarbestandtheile nahestehender proteïnhaltiger Gerbstoffe verläuft nicht nur der Gerbeprozeß, sondern auch der Schwellprozeß regelrecht. Mit der weinigen Gährung beginnend, bildet sich während des Gerbeprozesses in diesen tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien durch die gleichzeitige Anwesenheit von Zucker und Stärkemehl bei Gegenwart der zu gerbenden Haut Milchsäure, Buttersäure; ja es findet ein Ueberführen zur Essigsäure so wie zu anderen Säuren statt. Somit tritt ein wirklicher Gährungsprozeß ein*), und die Produkte desselben scheiden sich als Hefenbestandtheile, coagulirte Eiweißmassen mit niedergeschlagenen milch- und buttersauren Erd- und Metallverbindungen', so wie auch als Farbstoffe und Gerbsäure-Verbindungen aus, lagern sich in und auf die zu

*) Die Gerber-Zeitung Nr. 26, XIII. Jahrg. weist darauf hin, daß die mineralischen Substanzen der Haut aus phosphorsaurem und kieselsaurem Kalk bestehen und letzterer jedenfalls einen bedeutenden Antheil an den Gährungserscheinungen der mit einem Lohauszuge zusammengebrachten Blöße hat. Ebenda wird darauf aufmerksam gemacht, daß die Blöße durch die organischen Säuren der Treibfarben ihren Gehalt an gebundener Kieselsäure bis auf einen geringen Antheil verliert und das Eiweiß der Haut von seinem phosphorsauren Kalk und Alkali einbüßt; ferner, daß während des eigentlichen Gerbeprozesses die Haut von der zum Gerben benutzten Eichenrinde mehr in Säure lösliche Kieselsäuer, phosphorsauren Kalk und Alkali aufnimmt, als sie verloren hatte, und daß hierin gerade der hohe Werth der Eichenrinde für den Gerbeprozeß mit begründet ist.

gerbende Haut, geben derselben, ihr innerstes Gefüge aufpolsternd, den vollen Griff und schaffen mit den durch den Schwellprozeß aus dem Innern der Haut herausgequollenen Eiweißkörpern auf der Oberfläche des fertigen Fabrikats jenen weißen Schleim, den wir bereits als „Mud" kennen lernten und der dem lohgaren Leder das so oft in der Farbe verschiedene Ansehen giebt. Je reichlicher durch den vorgerückten Gährungsprozeß die abzulagernden Bestandtheile, je weniger färbende Substanzen mit niedergeschlagen waren, desto heller von Farbe wird das fertige Fabrikat erscheinen. Selbst das Tageslicht übt einen Einfluß aus; die Sonnenstrahlen bräunen die betroffenen Hautstellen und lassen markirte Ränder silhouettenartig hervortreten.

Als wirklicher Körper läßt der Niederschlag sich von der Haut durch Abwaschungen entfernen, das Leder sich „schleimen", und zeigt dann schleimlos die bekannte lohbraune Farbe. Die Bedingungen weiterschreitender Zersetzung in sich tragend, bilden sich aus diesem Schleim heraus sehr bald Pilze und überziehen feuchtlagerndes oder nicht vollendet abgetrocknetes lohgares Leder reichlich mit einer Schimmeldecke. Es tritt eine neue Gährung ein: „die Haut wird schmierig", d. h. die abgelagerte Schleimschicht wird allmählich, aber sicher mit ihrer Schimmeldecke der Zerstörung zugeführt und verschwindet endlich ganz, das Leder schwärzend. Will der Gerber das Schimmeln seiner Leder verhüten, so muß er dasselbe rasch und vollständig abtrocknen; sollen Schimmelbildungen unmöglich gemacht werden, so sind Mittel in Anwendung zu bringen, welche die abgelagerten Albuminate noch mehr einer unlöslichen Form entgegenführen und jeden Keim voranschreitender Zersetzung gründlich zerstören. Gleichmäßiges Benetzen des Leders mit einer sehr stark mit Wasser verdünnten Quecksilberchloridlösung läßt ohne jeglichen Nachtheil das Erwünschte erreichen: ein Verfahren, welches sich

in der Praxis volle Anerkennung errungen hat. Ueberall, wo die Proteïnkörper in den gerbstoffhaltigen Vegetabilien schwach vertreten sind oder gänzlich fehlen, werden die durch sie bedingten Vorgänge sich nicht einstellen. Die rohe Haut kann mit diesen für den Gerber mangelhaft componirten vegetabilischen Gerbstoffen wohl gegerbt, aber nicht geschwellt werden; die mit guter saurer Lohbrühe ausgetriebene Sohlhaut verliert, mit solchen behandelt, ihre Fülle, technisch ausgedrückt, „sie fällt zurück", und bleibt schleimlos bei der voranschreitenden Gerbung. So liefert beispielsweise die mit Eichenreisig gegerbte Haut ein wenn auch festes, so doch plattes Leder, welches, in sich durch nichts aufgepolstert, dem entsprechend eine sehr geringe Gewichtszunahme nachweist.

Interessant, wenn auch nicht vollkommen maßgebend, sind die Resultate der Analysen, welche, mit der zuerst angegebenen correspondirend, den Gehalt der Eichenrinde wiedergeben, wenn dieselbe, während des Gerbeprozesses mit der zu gerbenden Haut längere Zeit in Berührung gewesen, als sogenannte „Saure Lohe" vorliegt. Das Resultat dieser Analysen ergab im Durchschnitt:

an Gerbsäure	3,85 %
„ Gallussäure	0,67 %
„ Zucker	0,17 %
„ Proteïnstoffe	1,14 %
„ Säuren der Ameisensäure-Gruppe .	1,89 %.

In Betreff der Proteïnkörper und des Zuckergehaltes der proteïnhaltigen Gerbstoffe schreibt die Gerber-Zeitung 1869, Nr. 16, „Ueber Hemlockextract" Folgendes:

„Eine wohl zu beachtende Eigenthümlichkeit der Eichenrinde besteht in der gleichzeitigen Anwesenheit von Zucker und Stärkemehl, die sich in der Hemlockrinde nicht finden. Aus diesen beiden Körpern entsteht nach den Gesetzen der Chemie bei Gegenwart von stickstoffhaltigen Körpern, also den

Blößen, Milchsäure, die schließlich in Buttersäure und Kohlensäure zerfällt. Diese eigenthümliche Buttersäuregährung tritt bei den Hemlockextracten nicht auf."

Ferner wird dort nachgewiesen, daß sich statt der Buttersäure in den Hemlockextracten durch die Bereitungsweise Essigsäure bildet und diese im Verlauf des ferneren Schwell- wie Gerbeprozesses ihre üblen, zerstörenden Folgen auf die zum Treiben benutzten Brühen wie auf die zu treibende Haut äußert. Catechuextract, für sich allein angewendet, schafft ähnliche Resultate.

Hier sei darauf hingewiesen, daß es für den Gerber ein ganz besonderes Studium ist, die Wirkung der verschiedenen vegetabilischen Gerbstoffe kennen zu lernen und wir es als eine hohe Kunst bezeichnen, den Werth der verschieden wirkenden tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien durch richtige Zusammenstellung zu erhöhen. Die Neuzeit hat dies hinlänglich erkannt und bewiesen, daß nur in der richtig getroffenen Auswahl, in der zweckdienlichen Zusammenstellung der zum Gerben benutzten tannin- und proteïnhaltigen Gerbstoffe die Höhe der Vollkommenheit des erzeugten Leders wurzelt.

In der „Sauren-Lohe" muß die Essigsäure-Bildung vermieden werden, was wir hiermit wiederholen; jedes allzu lange Verbleiben tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien auf der zu gerbenden Haut läßt diese Essigbildung eintreten. Ja das „Fadenziehen" der mit diesen Stoffen angestellten Brühen, das sogenannte „Langwerden" derselben, ist mitbegründet in dem Auftreten der Essigsäure, welche im Laufe der Zeit durch voranschreitende Gährung selbst die beste Saure-Lohe verdirbt. Die zum Schwellen der Häute zu verwendende gute „Saure-Lohe" muß einen bestimmten Prozentsatz Gerbsäure enthalten; derselbe ist nöthig, um die Zellen der gährungerregenden Keimsporen zusammenzuziehen

und so die Neubildung von Essigsäure auf ein Minimum zurückzuführen. Es müssen in ihr sich noch reichlich unzersetzte Proteïnkörper vorfinden; umgekehrt aber muß der Keim ihrer Umbildung durch den Prozeß des Gerbens hineingetragen sein, die Buttersäure-Gährung in ihr begonnen haben und solche durch ihren kräftigen Geruch sich erkennen lassen.

Jeder proteïnhaltige Gerbestoff trägt in sich den Keim seiner Zersetzung; der Anstoß hierzu jedoch muß von außen gegeben werden. Die nachtheiligen Folgen solcher Zersetzung tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien, hervorgerufen durch Nässe, dumpfes Lagern, Verstocken oder eintretende Fäulniß der so leicht in Gährung überzuführenden Proteïnkörper dieser Stoffe, sind jedem Gerber hinlänglich bekannt. Beispielsweise verliert gemahlene Eichenrinde der besten Qualität jede Kraft zum Schwellen, wenn sie längere Zeit in angefeuchtetem Zustande oder an einem dumpfig feuchten Ort gelegen hat; zwar gerbt die mit einer so gelittenen Lohe versetzte Haut, erscheint aber fuchsig roth. Ein Gährungsprozeß, wie ihn der Gerber gebraucht, ein Ausscheiden der Produkte desselben, ein Aufpolstern, ein üppiges Voll- und Festmachen der damit behandelten Haut, eine Ablagernng des so eben erwähnten Schleimes findet nicht statt. Dieselbe Erscheinung wiederholt sich bei Verwendung des Catechu-, des Hemlock-Extractes u. a., sowie der reinen Gerbsäure; es fehlen eben darin die für den Gerber so nothwendigen Proteïnverbindungen. Die Erklärung für den zuerst angegebenen Fall finden wir, wenn wir die Verhältnisse und die Vorgänge vergleichen, unter denen bei gewöhnlichem Mehl Gleiches eintritt. Fresenius sagt darüber in seinem „Lehrbuch der Chemie":

„Trockenes Mehl, an einem völlig trockenen Orte aufbewahrt, hält sich unverändert; feuchtes Mehl aber, oder

trockenes an einem feuchten Orte aufbewahrt, erwärmt sich, wird klumpig, mulstrig, übelriechend und sauer."

Die Feuchtigkeit bedingt hier unter Mitwirkung des Sauerstoffes der Luft diesen Umsetzungsprozeß. Der Kleber ist es, der sich zuerst verändert; er erleidet im feuchten Zustande sehr leicht eine Zersetzung, verliert bei Sonnenwärme sehr bald seine Elasticität, wird schmierig, dann säuerlich und endlich faulend.

Der Kleber findet sich, wie das Stärkemehl, in den Zellen des Markes, der Rinde, der Markstrahlen und des Bastes aller höher entwickelten mehrjährigen Pflanzen in der Form von organisirten Körnern; das Klebermehl ist der Träger der stickstoffhaltigen Verbindungen des Pflanzenreiches.

Es gehören Fibrin, Caseïn und Leim des Klebers zu der interessanten Gruppe der stickstoffhaltigen organischen Stoffe, welche man Proteïnstoffe nennt. v. Bibra giebt ihre Zusammensetzung folgendermaßen an:

	Fibrin	Caseïn	Leim
Kohlenstoff . .	53,5 %	54,9 %	53,5 %
Wasserstoff . .	7,0	6,9	7,1
Stickstoff . . .	15,5	15,9	15,6
Sauerstoff . .	22,9	21,6	23,0
Schwefel . . .	1,1	0,7	0,8
	100,0	100,0	100,0

Wir wiesen bereits früher darauf hin, daß die Zersetzung dieser Proteïnkörper eine andere wird, wenn ihnen ein im Zustande der Fäulniß befindlicher Körper zugesellt wird.

Tritt zu den durch den Gährungsprozeß bereits in Gährung übergeführten tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien, wie hier bei dem Schwellprozeß zu unsern, mit dem wässerigen Auszug der „Sauren-Lohe" angestellten Schwellfarben, die rohe Haut, so entwickelt sich jene Reihe von gährungsfähigen Momenten, die unter Zugabe von kleinen Dosen unzersetzter

proteïnhaltiger Gerbestoffe, beispielsweise frisch gemahlene junge Eichenrinde, alle Stufen der Gährung durchläuft und endlich mit den Produkten der fauligen Gährung endigt: ihre Wirkung muß auf die zu treibende Haut eine schädliche sein, wenn sie nicht durch die Gegenwart von geringen Dosen Gerbsäure gemildert wird.

Der eigenthümliche, an Buttersäure erinnernde Geruch zum Gerben bereits benutzter tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien veranlaßte den Chemiker Chautard, solche zu untersuchen. Derselbe fand, daß darin Buttersäure enthalten war, was Elsner im Jahre 1845 bestätigte.

Welche wichtige Rolle die Buttersäure bei der zu schwellenden Haut spielt, ist bekannt. Außer der Buttersäure finden sich in den zum Treiben der Sohlleder bestimmten Farben in richtiger Reihenfolge:

Gerbsäure, Gallussäure, Zucker, sowie Säuren zur Ameisensäure-Gruppe gehörig; schließlich treten Ammoniaksalze, die Produkte fauliger Gährung darin auf.

Tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien, welche in ihrer Wirkung auf die rohe Haut diese Gährungsstufen, bedingt durch die quantitative Zusammensetzung ihrer Bestandtheile, nicht einhalten, liefern selbstverständlich ein anderes und zwar schlechteres Resultat. Tannin- und proteïnhaltige Körper, in denen die Proteïnkörper durch Zersetzung gelitten und die Fähigkeit zum Gähren verloren haben, sind für den Prozeß des Schwellens geradezu untauglich. Daß es genügt, die wohl ausgetriebene Sohlhaut einer Brühe zu übergeben, welche der Hauptsache nach aus klarem Wasser besteht, in welcher aber, durch Beigabe geringer Dosen eines tannin- und proteïnhaltigen Vegetabiles, wie z. B. beste Rinde junger Eichen, sich die Momente der Gährung rasch und kräftig entwickeln, um die so behandelte zu Sohlleder bestimmte Haut

selbst nach längerem Verweilen in dieser Flüssigkeit überall prall, voll und fest daraus hervorgehen zu lassen, ist ebenfalls Thatsache.

Die zum Schwellen der Sohlleder benutzten Brühen sind nach öfter angestellten Analysen, welche bis in die neueste Zeit hineinreichen, durchschnittlich wie folgt zusammengesetzt:

Es enthält die beste der Sohllederfarben, zur Aufnahme und dem längeren Verweilen hineinzubringender, vollständig ausgetriebener Sohlleder bereitet, in ihrer, durch das Auslaugen mittelst des Prozesses des Gerbens in Gährung übergeführte Rinde junger Eichen und unter Zusatz starker Dosen frisch gemahlener bester junger Eichenrinde:

Gerbsäure	0,97 %
Gallusäure	0,20 „
Zucker	0,10 „
Säuren, zur Ameisensäure-Gruppe gehörig, namentlich Butterfäure .	0,87 „

Eine Brühe, sogenannten Treibfarben entnommen, zeigte:

Gerbsäure	0,30 %
Gallusäure	0,17 „
Zucker	0,07 „
Säuren, der Ameisensäure-Gruppe angehörig	0,67 „

Die Brühe, einer Farbe entnommen, welche die zu treibende Haut vor der zuletzt angeführten Farbe zu passiren hat, ergab:

Gerbsäure	0,17 %
Gallusäure	0,10 „
Zucker	0,01 „
Säuren, zur Ameisensäure-Gruppe gehörig	0,53 „

Die Flüssigkeit, welche der besten Stinkfarbe entnommen war, ergab:

Gerbsäure	0,10 %
Gallussäure	0,04 „
Säuren der Ameisensäure-Gruppe	0,33 „
Stoffe der letzten Gährung fau-lender Proteïnkörper	0,12 „

Die schlechteste Stinkfarbe hatte aufzuweisen:

Gerbsäure	0,04 %
Gallussäure	0,03 „
Zur Ameisensäure-Gruppe . . .	0,13 „
Ammoniaksalze	0,56 „

Wenn diese Analysen auch nicht zu der Annahme berechtigen, daß das damit Gefundene in jeder etwa zu untersuchenden Treib- oder Stinkfarbe eines Sohlleder-Schwellganges sich so vorfindet, wie es hier als Durchschnitts-Ergebniß vieler Untersuchungen hingestellt, so geben sie doch ein ebenso allgemeines wie sprechendes Bild von den Veränderungen, welche tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien in ihren wässerigen Auszügen erleiden, wenn solche zur Herstellung der Sohlleder benutzt werden. Ebenso ist es jedem Gerber bekannt, daß zwischen diesen Brühen noch andere liegen, welche die Differenz ihrer Zusammensetzung vermittelnd ausgleichen und so die Kette allmählich stärker werdender Farben eines jeden Schwellganges bilden. Wir sehen demnach, daß die tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien durch den Prozeß des Gerbens zur Gährung übergeführt, schließlich alles hergeben, was sie an Tannin- und Proteïn-Gehalt besessen; sie zerfielen und die letzten Reste ihres Daseins waren die Produkte fauliger Gährung.

Anders verhält es sich, wenn dieselben tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien zur Herstellung von lohgarem Oberleder verwendet werden. Auch hier wissen wir, daß die zu Oberleder bestimmte rohe Haut allmählich mit stärker werdenden tannin- und proteïnhaltigen Brühen in Berührung gebracht wird. Betrachten wir die darüber angestellten Untersuchungen.

Die schwächste der Oberlederfarben, mit Eichenrinde angestellt, enthielt:

Gerbsäure	0,10 %
Gallussäure	0,03 „
Zucker	0,01 „
Milchsäure	0,03 „

Nachdem aus derselben die alte Lohe nach einigen Tagen entfernt und durch neue Gaben ersetzt worden war, hatte diese Farbe nach einiger Zeit:

Gerbsäure	0,51 %
Gallussäure	0,12 „
Zucker	0,10 „
Milch- und Buttersäure	0,05 „

Dieselbe Operation des Frischmachens ließ erkennen:

Gerbsäure	0,98 %
Gallussäure	0,15 „
Zucker	0,10 „
Milch- und Buttersäure	0,10 „

Diese Brühe wurde nochmals gefrischt und ergab:

Gerbsäure	1,75 %
Gallussäure	0,20 „
Zucker	0,15 „
Milch- und Buttersäure	0,23 „

Noch fügen wir eine Analyse bei, welche diejenige Brühe zeigte, in welcher die zu Oberleder bestimmte Haut vollständig ausgerbte. Sie enthielt, nach nochmaligem Gerben frisch

gemahlener Eichenrinde und unter Zusatz starker Dosen von Catechu,

Gerbsäure	2,80 %
Gallussäure	0,80 „
Zucker	0,19 „
Proteïnstoffe	1,12 „
Milch- und Buttersäure	0,45 „

Aus diesen Untersuchungen ersehen wir deutlich, daß zur Herstellung guten lohgaren Oberleders eine mit Gerbsäure geschwängerte Flüssigkeit nöthig ist, in welcher der Tanningehalt stets vorherrscht. Säuren, dem Gährungsprozeß tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien entsprungen, treten in den Oberlederfarben durchaus nicht heftig auf, und die Produkte fauliger Gährung, Ammoniaksalze, wie wir solche in den Stinkfarben der Sohlleder kennen gelernt, fehlen ganz.

Man entfernt deshalb die tannin- und proteïnhaltigen Stoffe aus den Oberlederfarben, ehe sie eine zu heftige Zersetzung ihrer Proteïnstoffe erleiden, erneuert dann durch frische Zusätze proteïnhaltiger Gerbstoffe namentlich den Tanningehalt und verstärkt auf diese Weise die Brühen. Es geschieht dies nicht etwa allmählich, ähnlich voranschreitend wie in den Sohllederfarben, sondern sprungweise; daher nach jedesmaligem Frischmachen die Oberlederfarbe in ihrem Tanningehalt am kräftigsten ist. Derselbe verliert sich in den Brühen nach Maßgabe des Verhältnisses, wie er in die zu gerbende Haut eindringt; dann erst bilden sich entschiedener Milch- und Buttersäure aus. Ihre Wirkung auf die Gebilde der rohen Haut ist eine kurze, vorübergehende, die zu jeder Zeit nach dem Willen des Gerbers durch stärkere Zusätze von Gerbsäure paralysirt werden kann.

Hatten wir sämmtliche Lederarten in wissenschaftlicher Beziehung in zwei große Klassen getheilt, nämlich in Sohlleder und Oberleder, so wollen wir nun darauf hinweisen, daß die Praxis bei der technischen Verwendung der Leder diesen Unterschied nur nach einer Richtung hin anerkennt. Kann aus der durch faulige Gährung enthaarten, durch den Prozeß des Schwellens und Gerbens in ihren Eiweißkörpern und in ihrer leimgebenden Substanz chemisch umgewandelten, in allen ihren Theilen erstarrten Sohlhaut nicht mehr ein geschmeidiges Produkt erzielt werden, welches die Eigenschaften guter Oberleder anzunehmen im Stande ist, so läßt sich aus der vermittelst Kalkhydrat enthaarten lohgaren Haut durch die derselben nachträglich zu gebende Appretur ein Leder schaffen, welches den Wünschen des Consumenten gleich eben so gut als Sohlleder oder als Oberleder dient. Thatsache ist, daß aus dem Narbenspalt einer gekälkten starken Ochsenhaut sich ein Fabrikat herstellen läßt, welches seine technische Verwendung als Fahlleder, pebble grain, imitirtes Ziegenleder u. dgl. findet, während der übrige Spalt in seiner Aasseite, mit dem amerikanischen Lederroller oder dem Behrendorf'schen Leberhammer bearbeitet, sich noch trefflich zur Herstellung leichter Sohlen eignet. Nicht die Enthaarungsweise allein scheidet sämmtliche Lederarten in zwei große Hauptklassen; es ist dies nur das erste Moment und das zweite liegt in der ferneren Behandlungsweise der reingemachten Blöße während des eigentlichen Gerbeprozesses.

Daß die Bastarde der Lohgerberei, die sogenannten „Brandsohlleder", vor dem eigentlichen Gerbeprozeß Brühen durchlaufen, in denen sie abfärben, voll und fest werden sollen, ist bekannt; eben so wahr aber auch, daß diese Brühen dadurch, daß ihre Zusammensetzung nicht die richtige ist, nur zu oft zu Ungunsten des fertigen Fabrikates eine Wirkung auf die rohe

Haut ausüben, über welche der Gerber sich selbst nicht klar geworden.

Im Allgemeinen kann hier nur als Regel gelten, jede mit Weißkalk enthaarte Haut im Anfang ihres Abfärbens so viel wie möglich von dem schwellenden Einflusse gährender Proteïnkörper fern zu halten. Es wurden ja die inneren Gefüge einer solchen Haut bereits einmal durch den Prozeß des Kälkens aufgeschwellt, ebenso ihre Eiweißkörper durch das Kälken selbst und das Entfernen des Kalks aus der enthaarten Blöße mehr oder weniger angegriffen, gelöst und aus der Haut herausgeschwemmt. Die erweichten, noch in der Haut vorhandenen Albuminate müssen vor allen Dingen derselben erhalten bleiben; sie sollen sich in derselben vom Beginn des ersten Abfärbens an befestigen, was nur durch im Anfang kleine, später größer werdende Gaben unzersetzter tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien erreicht werden kann. Erst dann, wenn dies geschehen, und zwar in zweiter Linien, dürfen die uns bekannten Säuren gährender proteïnhaltiger Gerbstoffe in diesen Brühen auftreten und ihre Wirkung auch auf die leimgebende Substanz der Haut äußern.

Dem entsprechend ist das richtig behandelte fertige Fabrikat. Der leicht gekrauste, durchaus nicht lose Narben einer weißgekälkten Brandsohlhaut läßt sich mit leichter Mühe glätten und legt sich, ohne prall oder gar brüchig zu sein, fest an die in ihrer Textur wohl geschlossene eigentliche Lederhaut. Das Leder selbst ist weich und nachgiebig, erhält aber durch zweckentsprechende Appretur ein kerniges, festes Anfühlen, welches von der starren Festigkeit guter Sohlleder wohl zu unterscheiden ist, von dem consumirenden Publikum aber verlangt und hochgeschätzt wird.

Anders verhält es sich, wo das Enthaaren der zu Brandsohlleder bestimmten Haut mit Grünkalk

vor sich gegangen ist. Das Haar, durch den Einfluß des Schwefelwasserstoff-Schwefelcalciums zerstört, bedurfte zu seiner Entfernung kein Lockern in seinen Anhaftungspunkten. Die Eiweißkörper der Haut wurden durch diese Methode des Enthaarens von dem dem Grünkalk beigemengten Aetzkalk wenig berührt und liegen wenig angegriffen in der reingemachten Blöße. Soll nun aus der so behandelten Haut ein Fabrikat hervorgehen, welches zwar mit dem Namen „Brandsohlleder" belegt, dennoch durch seinen Stand an die Sohlleder erinnert, so müssen Brühen in Anwendung gebracht werden, welche im Anfang ihres Auftretens nicht nur eine erweichende und schwellende Wirkung auf die Albuminate der darin sich bewegenden Haut ausüben, sondern auch die leimgebende Substanz derselben, ähnlich wie bei den Schwellfarben der Sohlleder, sofort in Mitleidenschaft ziehen.

Man giebt deshalb der zu behandelnden Haut die Brühe guter saurer Lohe, vermeidet im Anfang des Abfärbens jeden Zusatz starker Dosen Tannins und läßt die zu treibende Haut in den Brühen denselben Weg gehen, den wir bei dem Schwellprozeß guter Sohlleder kennen lernten. Je nach der Behandlungsweise, welche die rohe, zu Brandsohlleder bestimmte Haut behufs ihrer Enthaarung erfuhr, je nachdem sie dabei mehr oder weniger dem Einflusse der Wirkung des dem Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium beigegebenen Aetzkalks ausgesetzt gewesen, muß sich auch die Art und Weise ihrer ferneren Behandlung in den ihr zu gebenden Farben richten. Nur durch richtige Combination des Enthaarungsprozesses mit dem des Abfärbe- oder des Schwellprozesses kann hier den Wünschen des consumirenden Publikums Rechnung getragen werden.

Es seien nun noch diejenigen Brühen besprochen, welche dazu dienen, die zu Maroquin, Saffian bestimmten oder überhaupt in diese Species einschlagenden Oberleder abzufärben resp. auszugerben.

Dieses Leder soll voll im Griff sein, sich selbst oft derb im Anfühlen erweisen und dann beim Zusammenfassen jenen knirschenden Ton abgeben, durch welchen sich das fertige Fabrikat charakterisirt. Der Stoff selbst aber, mit welchem gegerbt wird, darf den Nüancirungen der dem Leder später zu gebenden Farben nicht hindernd entgegenstehen.

Man bringt das gekälkte, wohl vorbereitete, zu Saffian bestimmte Fell in eine Brühe, welche trotz ihres hohen Tanningehaltes wenig Farbestoff enthält, schnell durchgerbt, aber trotzdem das Leder in seiner Gerbung hell erscheinen läßt. Diese Brühe muß reichlich gährungsfähige Momente in sich tragen, welche, mit Ferment in Berührung gebracht, sich leicht zersetzen und dabei zur Säurebildung hinneigen und so die Haut schwellen; sie muß gleichzeitig aber auch einen Stoff mit sich führen, der die Eiweißkörper der Haut in Verbindung mit der Gerbsäure zu einem amorphen, festen und dabei doch voluminösen Körper erhärten läßt.

Die Empirie griff deshalb bei der Herstellung ihrer Maroquins und Saffiane zu denjenigen Glucosiden, in welchen die Natur in dem Tanningehalt derselben auch die Momente zu den Umbildungsprodukten zu Gallussäure und zu Traubenzucker im reichlichen Maße hineingelegt hatte, und erreichte das so eben besprochene Resultat; man nahm Galläpfel, Sumach und hierher gehörige Vegetabilien und gerbte mit solchen.

Stenhouse hat über die Varietäten des Gerbstoffes umfassende Untersuchungen angestellt und dabei gefunden, daß sich in lange Zeit aufbewahrtem Sumach der Gerbstoff

in Folge natürlicher Gährung größtentheils in Gallusſäure und Traubenzucker umſetzte. Galläpfel lieferten daſſelbe Reſultat, enthielten nur noch weniger Farbſtoff als der Sumach. Beide gaben, zweckentſprechend behandelt, Pyrogallusſäure, und iſt (nach Stenhouſe) der Gerbſtoff des Sumach mit dem der Galläpfel identiſch. Kommen dieſe Stoffe in Berührung mit der gekälkten, reingemachten Blöße, ſo vollzieht ſich Folgendes:

Von dem Tanningehalt tritt ſofort ein Theil zu den Eiweißkörpern der Haut und befeſtigt dieſelben in den äußern Schichten der letzteren; der Narben krauſt ſich. Gleichzeitig aber beginnt das Innere der Haut zu ſchwellen, denn ein Theil des Gerbſtoffes zerlegt ſich in Traubenzucker und Gallusſäure. Ferner zerſetzt ſich der Traubenzucker; die hierdurch entwickelten Säuren äußern ihre Wirkung auf die Albuminate und, wenn auch nur vorübergehend, auch auf die leimgebende Subſtanz der ſchnell gerbenden Haut. Die Gallusſäure aber, welche zwar nicht das Vermögen beſitzt, ſich mit der gelöſten leimgebenden Subſtanz zu verbinden, hat die Eigenſchaft, die Eiweißkörper der Haut unter Beitritt von Gerbſäure zu einer derben, voluminöſen Maſſe erhärten zu laſſen. Es ſind ſomit alle Momente gegeben, um die rohe Haut zu Dem umzuformen, was aus ihr werden ſoll: ein griffiges, nicht ſtarres oder klapperiges, und doch derb und voll anzufühlendes Leder von heller Farbe und knirſchendem Ton beim Zuſammenfaſſen mit der vollen Hand. Die Urſache, weshalb Letzteres bei manchen Fabrikaten in erhöhetem Maße der Fall, iſt in den durch Gallus- und Gerbſäure coagulirten Eiweißkörpern, in der nicht nur durch den Gerbeprozeß, ſondern auch durch vorhergegangenes Anſäuern der reingemachten Blöße in gährendem Mehlkleiſter in Mitleidenſchaft gezogenen leimgebenden Subſtanz, und in

dem dadurch hervorgerufenen Steifen des elastischen Gewebes der eigentlichen Lederhaut zu suchen.

Tanninhaltige Vegetabilien, in denen die besprochenen natürlichen Umsetzungsprodukte der Gerbsäure in Gallussäure und Traubenzucker nicht auftreten, oder welche die durch letztere bedingten Momente nie besessen, oder durch den Einfluß der Witterung, durch Nässe oder dumpfes Lagern verloren hatten, sind zur Herstellung guter Saffiane und Maroquins untauglich.

Kehren wir zu dem Schwell-Prozeß unserer Sohlleder zurück, betrachten wir die Stoffe, welche da ihre Verwendung finden, wo auf dem gewöhnlichen Wege des Schwellens der Haut mit sich zersetzenden tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien der gewünschte Erfolg nicht erreicht wurde.

Von allen in Vorschlag gebrachten und praktisch durchgeführten Stoffen ist es die Buttersäure, welche zu gehöriger Zeit in richtigem Maße und an gehörigem Orte der zu schwellenden Haut gegeben, unstreitig das beste Resultat liefert. Sie ist es ja, welche in den Schwellfarben der Sohlleder die Hauptrolle spielt und die im Gegensatze zu der sich darin bildenden Ameisensäure, Essigsäure, Bernsteinsäure, und anderen vegetabilischen Säuren die Fähigkeit besitzt, die Eiweißkörper der Haut zu schwellen und dabei coaguliren zu machen.

Man brachte deshalb Buttersäure in Anwendung, gab diese in entsprechenden Dosen der jedesmal frisch anzustellenden Treibfarbe, besserte sogar die nachfolgenden damit auf, und erreichte entschieden gute Resultate.

Fresenius berichtet über Buttersäure Folgendes:

Versetzt man eine Zuckerlösung mit Käsestoff und mit einer zur Sättigung der sich bildenden Säure hinlänglichen Menge kohlensauren Kalks und läßt das Ganze bei + 25 bis + 30° R. stehen, so erleidet die Masse erst eine schleimige, dann die Milchsäure-, später die Buttersäuregährung. Strecker sagt über das Ferment dieser Gährung, daß es in cylindrischen Stäbchen von höchstens 0,02 Mm. Länge besteht, die freiwillig beweglich, nur in sauerstofffreier Luft leben.

Destillirt man nach beendigter Gährung die Flüssigkeit mit Weinsteinsäure, welche den Kalk bindet, so erhält man ein Destillat von durchdringendem Geruch nach ranziger Butter, beißend saurem Geschmack und saurer Reaction. Sättigt man dasselbe mit Chlorcalcium, so sammelt sich auf der Oberfläche die Ursche des Geschmaks, Geruches und der Reaction in Form einer ölartigen Schicht. Dieser Körper ist das Hydrat einer Säure, welche, weil man sie zuerst in der ranzigen Butter antraf, Buttersäure genannt wurde. Die Zusammensetzung des Hydrates ist HO. C_8 H_7 O_3.

Pelouze und Gélis geben folgende Methode zur Darstellung von buttersaurem Kalk durch Gährung an:

Zu einer Zuckerlösung, deren Gehalt 10 Graden des Saccharometers entspricht, setzt man eine kleine Menge Casein und so viel Kreide, daß alle entstehende Buttersäure gebunden wird. Diese Mischung überläßt man mehrere Wochen einer Temperatur von + 20 bis + 30° C., wobei, unter lebhafter Entwickelung von Kohlensäure und Wasserstoff, buttersaure Kalkerde entsteht. Abgedampft, krystallisirt und umkrystallisirt, stellt sich das Salz rein dar.

Um aus dem Kalksalz reine Buttersäure zu gewinnen, schreiben Pelouze und Gélis folgende Methode vor:

10 Theile buttersaure Kalkerde werden in 30 bis

40 Theilen Wasser, denen 3—4 Theile rohe Salzsäure zugesetzt sind, gelöst und diese Mischung wird so lange destillirt, bis etwa 10 Theile übergegangen sind; das Destillat enthält Buttersäure, ferner Wasser und etwas Essig- wie auch Salzsäure. Nun setzt man so lange Chlorcalcium zu, bis die Buttersäure sich als ölige Flüssigkeit auf der Oberfläche ansammelt; sie wird abgenommen und für sich allein destillirt. Man sammelt jedoch erst die Antheile des Destillates als reine Buttersäure, welche bei + 140° C. zum Kochpunkt übergehen.

Die Wirkung der Buttersäure entspricht vollständig der des Schwellprozesses; ihre Anwendung ist zu empfehlen und rechtfertigt überall die gehegten Erwartungen, wo den zum Schwellen der Sohlleder benutzten Brühen, welche aus (durch den Prozeß des Gerbens) bereits in Gährung begriffenen tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien hergestellt wurden, nicht nur Buttersäure, sondern auch geringe Dosen frischer, unzersetzter, proteïnhaltiger Gerbstoffe bei Anstellung einer frischen Farbe zugesetzt werden.

Gerade durch die Beigabe der letztern erhalten sämmtliche Farben bis zur letzten Stinkfarbe das nöthige Ferment, um die bekannten Stufen der Gährung selbst bis zu den Produkten der fauligen Gährung durchlaufen zu können.

Anders verhält es sich mit den Mitteln, welche das Schwellen der Haut wohl zu Wege bringen, aber auf die Gebilde derselben nachtheilig einwirken.

Es lag nahe, statt der theuren Buttersäure billigere Stoffe zu nehmen, welche hier aushelfen sollten. Man griff zu anderen proteïnhaltigen Stoffen, suchte in ihnen die gährungsfähigen Momente wachzurufen und auf die rohe, zu treibende Haut einwirken zu lassen. Der reiche Gehalt an Stärkemehl ließ in den Cerealien diese Momente erkennen, und so bereitete man aus Mehl oder Kartoffeln einen gährenden Brei, den sogenannten „Schweller".

Bekanntlich enthält das Getreide, gleich der Kartoffel, außer anderen Körpern auch Mehlkörper, in denen in überwiegender Menge zwei organische Stoffe vertreten sind: das Stärkemehl und der Kleber, während die Kartoffel sich dadurch unterscheidet, daß ihr der Kleber gänzlich fehlt.

Es galt, aus diesen Cerealien einen Brei zu bereiten, welcher in Gährung versetzt, Säuren entwickelte, die die Haut schwellen machen.

Erhitzt man Stärkemehl mit Wasser, so entsteht eine durchscheinende gelatinöse Masse, der sogenannte Stärkekleister. Nach Balling erfolgt die Kleisterbildung bei dem Getreidestärkemehl bei + 65 bis + 70° R., während solche bei dem Kartoffelstärkemehl bereits bei + 52 bis + 56° R. eintritt.

Wird nun dem von + 60 bis auf + 48° R. erkaltenden Kleister etwas von einem concentrirten Auszuge aus frischem oder getrocknetem Gerstenmalz zugesetzt und das Ganze in der angegebenen Temperatur erhalten, so erleidet der Stärkemehlkleister durch den Malzauszug eine Umwandlung: er wird dünnflüssig, indem sich die aufgequollene Stärkesubstanz wirklich löst und lösliches Stärkemehl, Stärkegummi und Zucker bildet. Der im kalten Wasser leicht lösliche Stoff, der dies bewirkt, führt den Namen Diastas. Derselbe fehlt im ungemalzten d. h. nicht gekeimten Getreide und wird aus dem Kleber des Getreidekorns durch den Prozeß des Malzens erzeugt.

Je mehr Diastas in Form von Malz oder des Malzauszuges im Verhältniß zum Stärkemehl vorhanden, um so schneller erfolgt die Umwandlung des letzteren. Wärme über + 60° R. hemmt den Vorgang; Erhitzen bis + 80° R. hebt die Diastas gänzlich auf.

Das Diastas vermag eine viel größere Menge von Stärkemehl, als im Malz selbst vorkommt, in Gummi und

Zucker umzuwandeln. Nach Payen und Persoz kommt auf je 2000 Theile Stärkemehl 1 Theil Diastas, und eben darin ist die Möglichkeit begründet, andere stärkemehlhaltige Körper, z. B. Kartoffeln, in Gummi und Zucker umzuwandeln, mit andern Worten: sie zu vermaischen. So angestellte Maische enthält vor der Gährung im Wesentlichen eine Lösung von Maischextrakt, Stärkezucker, Stärkegummi, Proteïnsubstanzen und verschiedene Salze, gemengt mit unlöslichen Stoffen, wie Schrothülsen, Kartoffelschalen u. s. w. Bei längerem Stehen in höherer Temperatur entwickeln sich Milchsäure und dann in rascher Reihenfolge, außer andern Produkten, auch Essigsäure, Bernsteinsäure, Metacetonsäure und endlich Produkte der fauligen Gährung.

Dem Gerber ist es anheimgegeben, sich dieser Maische vor dem Säuerungsprozeß zum Schwellen seiner Sohlleder zu bedienen, oder nachdem sich diese Säuren darin bereits gebildet haben.

Verfolgen wir Beides. Wird der durch Diastas zur Zuckerbildung hinübergeführte Stärkemehlkleister mit der rohen, zum Schwellen bestimmten Haut in Berührung gebracht, so wirkt die letztere, durch die in ihr begonnene Fäulniß, als Ferment. Es bildet sich in der Zuckerlösung der Maische Milch-, dann Buttersäure. Jedoch muß, wie Schubert in seinem „Lehrbuch der technischen Chemie" unter den Bedingungen zur Buttersäuregährung anführt, die Gegenwart von freier Säure wohl vorhanden sein, aber ebenso ein Anhäufen von zu vieler Säure verhindert werden. Geschieht Letzteres, so durchläuft die voranschreitende Gährung unaufhaltsam alle Stufen; nicht Buttersäure, sondern Essigsäure, Metacetonsäure, ja selbst die Produkte fauliger Gährung wirken auf die zu treibende Haut, und hierin liegt das Nachtheilige des durch Diastas in Gährung versetzten Stärkemehlkleisters für die zu schwellende Haut. Die vielfach empfohlenen Zucker-

zusätze zu den Schwellfarben haben denselben Erfolg, denn Zuckerlösung mit faulenden Substanzen in Berührung gebracht, giebt in ihren Gährungsprodukten Buttersäure, Propionsäure, Essigsäure, Kohlensäure und Wasserstoff.

Bedient sich der Gerber des Mehlkleisters, der ohne Zuthun von Diastas sauer geworden, so sind sicher in demselben jene der Haut so nachtheiligen Säuren vorherrschend. Otto sagt darüber: „Läßt man Kleister aus Getreidestärkemehl, z. B. aus gewöhnlicher Weizenstärke, bei Sonnenwärme einige Zeit stehen, so wird er sauer und dann auch bald übelriechend. Die Säurebildung und Zersetzung überhaupt wird durch die geringe Menge Kleber eingeleitet, welche dem gewöhnlichen Getreidestärkemehl, von der Bereitung her, stets beigemengt ist."

Es ist somit die zuletzt angegebene Verwendung in Gährung versetzten Mehlkleisters noch weniger zu empfehlen, als die zuerst ausgeführte; beide sind, als zur Herstellung guter Sohlleder nicht dienlich, zu vermeiden.

Wird den Sohllederfarben von diesem sauer gewordenen Mehlkleister zugesetzt, so wirkt derselbe nicht nur nachtheilig auf die Albuminate der zum Schwellen in den Farben befindlichen Haut, sondern die gährungsfähigen Momente der Schwellfarbe selbst werden dadurch zum großen Theil zerstört: denn vegetabilische Säuren, wie Essigsäure, Metacetonsäure und andere hierher gehörige Säuren, lösen selbst im verdünnten Zustande nicht nur das Eiweiß, sondern auch die Proteïnstoffe, und zerstören somit das Eiweiß der Haut, wie die gährungsfähigen Momente tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien.

Die zuletzt angeführte Wirkung ist es, welche Essigzusätze, gleichviel ob Essigsprit oder Holzessig genommen wird, den Sohllederfarben gegeben, vollständig verwerflich erscheinen lassen. Wiederholen wir, daß die Essigsäure allerdings ein Auf-

quellen der rohen Haut zu Wege bringt, aber gleichzeitig die Eiweißkörper derselben, sowie die Membrane der jüngeren Zellen zerstört und somit die innere Güte des fertigen Fabrikates sehr gefährdet. Und doch finden sich leichtgläubige Gerber genug, welche sich für theures Geld das Geheimmittel anzueignen suchen, welches vorschreibt, Holzessig und Zucker den Schwellfarben zuzusetzen.

Eine noch zerstörendere Wirkung auf die Proteïnkörper üben die Mineralsäuren. Diese, den Schwellfarben zugesetzt, vernichten sicher die gährungsfähigen Momente tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien und somit jede Gährung. Von regelrechtem Voranschreiten des Schwellprozesses unter Anwendung von Mineralsäuren kann also von vornherein keine Rede sein.

Mineralsäuren, der Haut gegeben, zerstören deren Gebilde oft noch nachträglich selbst im fertig gegerbten Leder.

Von allen Mineralsäuren ist es die Chlorwasserstoffsäure, welche, wie wir bei der Weißgerberei erfahren, ein Anrecht hat, bei der Lederbereitung mitzuwirken. Man suchte deshalb diese Säure bei dem Schwellprozeß der Sohlleder in Anwendung zu bringen, und anscheinend mit günstigem Erfolge; jedoch auch für die Chlorwasserstoffsäure gilt das Gesagte, auch sie zerstört die für den Gerber nothwendigen gährungsfähigen Momente in seinen Schwellfarben.

Soll die Chlorwasserstofffäure benutzt werden, so darf dieselbe nicht in den Schwellfarben der in Gährung begriffenen tannin- und proteïnhaltigen Brühen der etwa mit ihr zu treibenden Haut gegeben werden, sondern in einer für sie eigens dazu angestellten Farbe.

Das Verfahren ist dann folgendes:

Die den Farbengang passirte, gut abgefärbte Haut, gleichviel welchen Grad von Schwellung sie dabei erlangte, kommt in eine wässerige Tanninlösung, der man geringere

Dosen Chlorwasserstoffsäure zusetzte, nachdem die tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien aus ihr entfernt worden waren. Die Wirkung derselben ist eine die Haut schwellende, hervorgerufen nicht etwa durch einen neuen, für die letztere wohlthätigen Gährungsprozeß, sondern lediglich durch das Bestreben der Chlorwasserstoffsäure, selbst in diesem verdünnten Zustande zu den Eiweißkörpern der Haut und zu der leimgebenden Substanz derselben zu treten. Durch Endosmose wird dann den Zellenelementen von der durch die Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Brühe zugeführt, was die so bearbeitete Haut von Neuem schwellen macht. Eine mit Chlorwasserstoffsäure allzu stark versetzte Brühe, oder ein längeres Verweilen der zu schwellenden Haut selbst in der richtig componirten Flüssigkeit übt auf die erstere sehr nachtheilige Folgen aus. Es gerinnen nicht nur die Eiweißkörper der so behandelten Haut in Folge des ferneren Gerbeprozesses zu einer harten und brüchigen Masse, sondern auch die leimgebende Substanz wird einer Lösung entgegengeführt, welche über das zuträgliche Maß hinaus auch diese in jenen Zustand versetzt, dessen Nachtheile wir an der rothbrandigen Stelle erkennen lernten; das fertige Fabrikat erhält ein blaßgelbes, oft fuchsiges Ansehen, und läßt das so erzeugte Leder den Schnitt rauh, sich im Anfühlen knochig hart, brüchig im Narben, selbst inmitten der Haut kurz abbrechend erscheinen, ein Uebelstand, der sich sicher einstellt, wenn die so zu schwellende Haut vor ihrem Eintritt in der mit Chlorwasserstoffsäure angesäuerten Brühe vorher nicht richtig abgefärbt wurde.

Es dürfte am Platze sein, dem Laien klar zu machen, weshalb die Chlorwasserstoffsäure hier eine ganz andere Wirkung zeigt, wie wir solche bei der Herstellung weißgarer Leder kennen lernten.

Bei der Fabrikation der alaun- oder weißgaren Leder wurde der rohen Haut die den Gerbeprozeß bedingende

Chlorwasserstoffsäure nicht in einem freien Zustande geboten; sie entwickelte sich und brachte sich erst dann und in dem Maße zur Geltung, als ein dritter Körper vorhanden, welcher der Chlorwasserstoffsäure zur neuen Basis dienen konnte. Die Eiweißkörper waren es, welche durch größere Wahlverwandtschaft diesen Vorgang bei der Alaun- und Weißgerberei unter den uns bekannten Verhältnissen eintreten ließen; für alle übrigen Gebilde der rohen Haut existirte die Chlorwasserstoffsäure als solche nicht, und konnten somit nachtheilige Folgen, durch letztere hervorgerufen, wie wir diese bei dem Schwellen der Sohlleder erfahren, sich nicht einstellen.

Den eingeschlagenen Weg verfolgend, kommen wir jetzt zu denjenigen Stoffen, welche aus der wohlvorbereiteten Haut durch den Prozeß des Gerbens Leder schaffen.

Alle Stoffe, welche befähigt sind, ein oder mehrere Hautgebilde der Art chemisch umzubilden, daß sie der Fäulniß widerstehen, gleichzeitig aber dadurch die rohe Haut zu einem für den Consum brauchbaren Leder umformen, somit den Prozeß des Gerbens an ihr vollziehen, sind „Gerbestoffe."

Je nachdem diese Gerbstoffe die Fähigkeit in sich tragen, entweder auf die Albuminate und die leimgebende Substanz, oder nur auf die Eiweißkörper mit Ausschluß der Möglichkeit gleichen Einwirkens auf die leimgebende Substanz der rohen Haut einzuwirken, also beide oder nur das zuerst genannte Hautgebilde durch den Prozeß des Gerbens chemisch umzuwandeln, fallen sie der „Lohgerberei", oder

der „Weißgerberei", oder der „Fettgarlederberei-tung" anheim.

Besprechen wir zuerst diejenigen Gerbstoffe, welche in der Lohgerberei ihre Verwendung finden, also durch Einwirken auf die Eiweißkörper und die leimgebende Substanz an der rohen Haut den Prozeß des Gerbens vollziehen.

Es sind dies, wie uns bekannt, tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien.

Aus dem früher Mitgetheilten haben wir die Rolle kennen gelernt, welche die gährungsfähigen Momente der proteïnhaltigen Gerbstoffe während des Gerbeprozesses spielen. Gab der Proteïngehalt der letzteren das wirksame Moment der Vorgänge des vorbereitenden Gerbeprozesses lohgarer Leder ab, so ist es der Tanningehalt dieser Vegetabilien, welcher durch die Gerbsäure den Act des Gerbens bei dem eigentlichen Gerbeprozeß nicht nur an den Eiweißkörpern, sondern auch an der gelösten leimgebenden Substanz der Haut vollzieht.

Die Gerbsäure ist somit im vollsten Sinne des Wortes ein Gerbstoff. Hier sei bemerkt, daß die Bezeichnung „Gerbstoff", für Gerbsäure angewendet, unter Umständen ungenau ist, da Gerbsäure wohl ein Gerbstoff, nicht jeder Gerbstoff aber Gerbsäure ist. Ebenso sind die Ausdrücke „Tannin" oder „Tanningehalt" nur als Gesammtbezeichnung zu gebrauchen. Sie begreifen die Gerbsäure in ihren verschiedenen Modificationen in sich, hervorgerufen durch die quantitative Zusammensetzung ihrer Elementar-Bestandtheile C. H. O., und durch Beimischung fremder Körper zu diesen; dies ist der Grund, weshalb die weitest auseinander gehenden

Angaben über die quantitative Zusammensetzung von Gerbsäure existiren.

Ueber das Vorkommen der Gerbsäure sagt Dr. Theod. Hartig in der Einleitung seiner Broschüre „Ueber den Gerbstoff", Stuttgart 1869: „Sehr verbereitet im Pflanzenreich ist ein Körper: Gerbstoff, Gerbsäure, Tannin genannt, der die Eigenschaften besitzt, mit der Thierhaut chemische Verbindungen einzugehen und diese dadurch in eine feste, geschmeidige und dauerhafte Substanz, in Leder, zu verwandeln." Ferner im ersten Abschnitt ebenda, daß nach der Ansicht der Physiologen der Gerbstoff ein wie Zucker, Gummi, Schleim u. s. w. im Zellsafte gelöster Körper ohne bestimmte Form und Organisation sei, der in der festen körnigen Form mehlartiger Körper vorkomme und, wie Stärkemehl und Klebermehl, in die Gruppe der organisirten Reservestoffe zu stellen ist. Im Herbst und Winter besitzt der Gerbstoff die organisirte Form und Größe des Stärkemehls, unterscheidet sich aber von diesem und vom Grünmehl durch seine Löslichkeit in kaltem Wasser, wie durch seine Reaction auf Eisensalze; durch letztere, wie durch seine dem Stärkemehl gleiche Reaction auf Jod, vom Klebermehle, abgesehen von den Unterschieden chemischen Bestandes, der für die Gerbsäure einer der Bestandtheile des Gerbmehles, nach Hartig auf C_{18}, H_{16}, O_{12} = 50,94 % Kohlenstoff, 3,77 % Wasserstoff, 45,28 % Sauerstoff ermittelt wurde.

Ferner weist derselbe darauf hin, daß er in der „Botanischen Zeitung" v. Mohl und v. Schlechtendal, 1865 S. 52, 236 den Nachweis erbrachte, „daß die Körner des Gerbmehles zu Massen unter einander verschmolzen seien in Rinde und Bastschicht, daß sowohl die körnige wie die amorphe Form des Gerbmehles im Frühsafte der Pflanze aufgelöst und, wie Stärkemehl und Klebermehl, nach erfolgter Lösung und Umbildung zu Gummi und Zucker als

Reservestoffe auf die Neubildungen im Zellengewebe verwendet, für das kommende Jahr im Sommer und Herbste neu gebildet werden und sich dann in bestimmten angewiesenen Lagerstellen ablagert. Hierzu macht Hartig in seiner erwähnten Broschüre die für den Gerber gewiß interessante Bemerkung, daß bei der Eiche, die mit einer Umbildung in Stärkegummi, Zucker, Eiweiß u. s. w. verbundene Lösung der Reservestoffe in den Zweigen schon Mitte März beginnt, lange vorher, ehe der Baum, dessen Knospen schon Anfangs Mai ihre Entwicklung zu Trieben zeigen, irgend ein äußeres Lebenszeichen zu erkennen giebt. Von da ab schreitet die Lösung ziemlich rasch nach unten vor, so daß am Fuße des Schaftes in der letzten Hälfte des Mai, in den unterirdischen Baumtheilen Anfangs Juni vollendet ist. Anfangs Juli beginnt die Neubildung körniger Reservestoffe in der Wurzel und steigt von da langsam aufwärts, daß sie in den Zweigen erst im September beginnt und im ganzen Baum Ende October vollendet ist.

Früher wurde angenommen, daß nur die perennirenden Pflanzen und nur die ausdauernden Theile derselben tanninhaltig seien, eine Annahme, die sich als unrichtig erwiesen. Schon Büchner bemerkt hierzu in seinen „Neuesten Entdeckungen über die Gerbsäure", Frankfurt a. M. 1833, daß es in der Pflanzenwelt wohl kein natürliches Geschlecht giebt, von dem man sagen könnte, daß es keine gerbstoffhaltige Pflanze enthalte. Als Beispiel bezeichnet er das Vorkommen der Gerbsäure in der Ringelblume (Calendula officinalis) und in den Blumenblättern des gemeinen Granatapfelbaumes (Punica granatum). Hartig, der so sorgsame Studien über das Vorkommen des Gerbmehles, den Träger der Gerbsäure, angestellt, belehrt uns, daß nicht nur die Blätter, Blüthen und Früchte, die Rinde und Bastschichten, sondern auch der Holzkörper der Pflanzen tanninhaltig seien.

Die Praxis bestätigt dies, denn in der That finden beispielsweise beim Gerben Verwendung:

die Wurzel des Daphne gnidium, der Tormentilla, der Polygonum Bistorta, und andere Wurzeln; ferner das Holz der Aesculus, des Rhamnus, der Coriaria, der Mimosa u. dgl. m.; dann die Rinde der Quercus, der Salix, der Pinus und vieler anderen Pflanzen; das Reisig, die Blätter und Blüthen des Lycopodinae, des Rhus, der Punica, der Eucalyptus u. s. w.; ebenso die Früchte, Kapseln und Auswüchse verschiedener Pflanzen, von denen wir nur den Dividivi, die Valonia, den Gallapfel nennen wollen; endlich der Saft der Pflanze, wie z. B. der von den Pterocarpus-, Coccoloba- und Uncaria-Arten.

Sind wir auch nicht im Stande, alle diejenigen Pflanzen zu kennen, welche auf der weiten Erde von civilisirten und uncivilisirten Völkern zum Gerben gebraucht werden, ist es nicht unsere Aufgabe, das von den verschiedenen Fachblättern darüber Gebrachte nachzuerzählen, so theilen wir doch vollständig die Ansicht Hartig's, daß es nächst der Quantität des Tanningehaltes dieser gerbstoffhaltigen Vegetabilien die Qualität desselben ist, welche über die Verwendung der Vegetabilien in den Gerbereien und über die Güte des damit erzeugten Leders entscheidet.

Was die Qualität des Gerbstoffes der tanninhaltigen Vegetabilien anbelangt, so wissen wir, daß in dem Tanningehalt derselben die Gerbsäure nur einen Theil des Gerbmehles bildet und Büchner in seiner preisgekrönten Arbeit „Neueste Entdeckungen über die Gerbsäure" im II. Theil § 25 sich dahin ausspricht, daß:

1) dieser Gerbstoff keine Base, sondern eine Säure ist;

2) daß alle Gerbsäure, die in den Pflanzen vorkommt, identisch ist;
3) daß mithin alle die verschiedenen Reaktionen, welche auf Eisenoxydauflösung in Pflanzenauszügen erfolgen, nur von Beimischung fremder Stoffe herrühren;
4) daß ebenso alle Farbabstufungen des auf Leimauflösung erfolgenden Niederschlages von Gerbleim nichts weniger als von fremden farbigen Stoffen herkommen.

Fügen wir hinzu:

5) daß die der Gerbsäure beigegebenen, dieselbe modificirenden fremden Stoffe es sind, welche in der Praxis die veränderten Resultate des Gerbeprozesses lohgar zu machender Häute, resp. die verschiedene Natur des so erzeugten Leders schaffen.

Nach Büchner ist die Darstellung der reinen Gerbsäure eine überaus schwierige, für den Gerber geradezu unmögliche. Er sagt über die Gerbsäure in der erwähnten Schrift § 46 I. Abth.: „Rein dargestellte Gerbsäure stellt eine trockene, nicht feuchtende, sehr wenig gelb gefärbte, fast weiße und etwas durchscheinende, nicht bitter, sondern säuerlich zusammenziehend schmeckende, in Schwefeläther und absolutem Alkohol schwer, im gewöhnlichen Alkohol leicht, in 3 Theilen kaltem und weniger als gleichen Theilen siedenden Wassers vollkommen lösliche und aus letzterer Lösung durch concentrirte Schwefelsäure und Salzsäure als geronnene flockige Materie sich zum Theil ausscheidende, mit Metalloxyden und Erden meist zu schwer, mit Kali dagegen zu leicht auflöslichen Verbindungen sich einigende, von nicht überschüssiger Leimauflösung dagegen zu einer frisch niedergeschlagenen, weißen, höchst unauflöslichen, nicht faulenden

Verbindung, völlig niedergeschlagen werdende, auf Eisenoxydul-Auflösung gar nicht, auf Eisenoxydauflösung dagegen nur schwach grün reagirende, das Lakmußpapier röthende, nicht krystallisirende, unter Einfluß der Luft sich färbende, alsdann nicht vollkommen auflösliche, über den Siedepunkt des Wassers erhitzt sich aufblähende und mit glänzender Flamme verbrennende Masse (Säure) dar."

Dr. Schloßberger sagt in seinem „Lehrbuch der organischen Chemie", 1860:

„Die Gerbstofförper (auch Tanninstoff genannt) sind durchaus ternäre, aus C. H. und O. bestehende Substanzen, welche einen herben, adstringirenden Geschmack und keinen Geruch besitzen, bei gewöhnlicher Temperatur fest, aber unkrystallisirbar (Ausnahme Moringerbsäure) sind. Sie verhalten sich alle wie schwache Säuren und liefern mit den meisten schweren Metalloxyden unlösliche und mannigfach gefärbte Verbindungen. Mit thierischer Haut, mit Leim und mit Proteïnstoffen gehen sie meistens ebenfalls unlösliche Verbindungen ein; ebenso werden die meisten Alkaloide von ihnen gefällt."

Ferner: „Im Wasser, zum Theil auch in Aether und Alkohol, sind sie auflöslich. Durch Erhitzen können sie nicht unzersetzt verflüchtigt werden, sondern liefern dabei besondere Brenzsäuren. Außerdem zerfallen sie durch Feuchtigkeit und Luft, besonders bei Mitwirkung von Fermenten, dann durch Säuren und Alkalien in mehrere Produkte, unter welchen in den meisten Fällen nur gewisse einfache Säuren (für jede Species von Gerbstoff eine bestimmte und verschiedene) näher untersucht sind." „Die Formeln der Gerbstofförper, häufig selbst die der einfacheren, aus ihnen entstehenden Säuren sind trotz vieler Bemühungen fast nirgends sicher festgestellt."

Früher theilte und klassificirte man die Gerbstoffe in zwei große Gruppen: in solche, welche Eisenoxydsalze schwarz-

blau fällen, und in solche, welche Eisenoxydsalze grün oder braungrün fällen; jedoch lassen sich diese Farbennüancirungen willkürlich durch geringe Mengen eines Alkalis oder einer Säure hervorrufen und sind unzuverlässig.

Einen besseren Haltepunkt regte Stenhouse an, daß nämlich die Bezeichnung der einzelnen Gerbstoffarten nach den speziell aus ihnen hervorgehenden Säuren stattfinden möge; jedoch Mangel der Kenntniß sowohl über die Gerbstoffe als über die entsprechenden Säuren ließ bis heute auch dies undurchführbar erscheinen.

Dr. Rud. Wagner unterscheidet das Vorkommen zweier Arten von Gerbsäure im Pflanzenreich, nämlich eine pathologische und eine physiologische. Die pathologische Gerbsäure, welche seiner Ansicht nach mit Sicherheit nur in den pathologischen Gebilden der Pflanzen, namentlich der Quercus und des Rhus, nachzuweisen ist, zeigt sich dadurch charakteristisch, daß sie sowohl durch die Einwirkung verdünnter Säuren, als auch durch Gährung sich spaltet, und als Spaltungsprodukt Gallussäure und außerdem durch Wasseraufnahme einen zuckerähnlichen Körper liefert, dessen Mengeverhältniß zu der erzeugten Gallussäure nicht festgestellt ist; ferner, daß sie die einzige unter den Gerbsäuren ist, welche Pyrogallussäure zu liefern vermag, dabei Leim vollständig aus wässeriger Lösung fällt, aber nicht geeignet ist, Corium, d. h. rohe Haut, in technisch brauchbares und der Fäulniß widerstehendes Leder überzuführen.

Die andere Art der Gerbsäure, welche Wagner als physiologische Gerbsäure bezeichnet, ist diejenige, welche er in den Gerbmaterialien der Rothgerber, namentlich in den Eichen-, Fichten-, Weiden- und Buchenrinden, dem Bablah, der Valonia, dem Dividivi und dem Sumach aufgefunden; sie unterscheidet sich von der pathologischen Gerbsäure, daß sie durch Gährung und Einwirkung von ver-

dünnten Säuren sich nicht spaltet, als Zersetzungsprodukt nie Gallussäure, und bei trockener Destillation nie Pyrogallussäure, sondern stets die in ihrem Verhalten zu neutralen Eisensalzen leicht zu erkennende Oxyphensäure liefert und endlich rohe Haut in Leder im technischen Sinne überzuführen vermag.

Ebenso haben die neuesten Beobachtungen ergeben, daß alle tanninhaltigen Vegetabilien, aus denen Pyrogallussäure hergestellt werden kann, ein in vieler Beziehung für den Consum weniger brauchbares Leder liefern, als diejenigen, bei welchen dies nicht der Fall.

Was die Gallussäure betrifft, so ist dieselbe nach Strecker vermittelst des Gährungsprozesses aus der Gerbsäure zu gewinnen, indem man angefeuchtete, gepulverte Galläpfel bei einer Temperatur von + 20 bis + 30° R. und unter Zutritt der Luft längere Zeit stehen läßt.

Büchner sagt darüber, daß Versuche, die er gemacht, dafür zu sprechen scheinen, daß sich keine Gallussäure bilde, sondern lediglich der Gerbstoff sich in Extractivstoff umwandle, die nach der Scheele-Funk'schen Methode erhaltene Gallussäure in den Galläpfeln präexistire.

Horsley will die Beobachtung gemacht haben, daß unter Zusätzen von verdünnter Schwefelsäure und unter gleichzeitiger Einwirkung des Sonnenlichtes aus der reinen Gerbsäure Krystallbüschel von Gallussäure ausschießen: Umstände, die nie in den Bereich des Gerbeprozesses fallen.

Gallussäure fällt den Leim nicht und sie besitzt ebenso wenig die Fähigkeit, sich mit der gelösten leimgebenden Substanz chemisch zu verbinden; wohl aber tritt sie da, wo sie in den gerbstoffhaltigen Vegetabilien vorkommt, zu den Eiweißkörpern der zu gerbenden Haut und läßt diese unter Mithülfe der Gerbsäure zur harten, festen Masse und dabei voluminös erstarren.

Ein einfaches Experiment mit der uns bekannten, mit Eiweiß gefüllten Blase bestätigt das Gesagte. Das darin enthaltene, so behandelte Eiweiß erscheint als fester Körper von hellgelber Farbe, der dem Druck der Finger einigen Widerstand zu leisten im Stande ist. Zusammengepreßt bricht dieser Körper in großen Stücken auseinander und erinnert an die Brocken unreifer Wallnußkerne. Unter dem Mikroskop erscheint das Innere derselben völlig amorph.

Diese Verbindung der Albuminate, hervorgerufen durch die Anwesenheit der Gallussäure unter Beiwirkung der Gerbsäure, schafft jene spröde Festigkeit bei denjenigen Fabrikaten, welche, in säuernden proteïnhaltigen Brühen längere Zeit verweilend, mit tanninhaltigen Vegetabilien gegerbt wurden, in denen die Natur durch äußere Einflüsse Gebilde der Pflanze sich krankhaft gestalten ließ, wie z. B. in den Knoppern, Galläpfeln u. a. Mit Vorsicht und zur richtigen Zeit angewendet, liefern gerbstoffhaltige Vegetabilien, in denen außer der Gerbsäure auch Gallussäure auftritt, für den Gerber oft sehr schätzenswerthe Resultate und geben dem damit behandelten Leder den „derben Griff", den „festen Stand" und einen „kernigen, in sich geschlossenen Schnitt".

Kehren wir zu unserm Thema zurück.

Lipowitz will neben der sich leicht in Wasser lösenden Gerbsäure auch eine schwer lösliche gefunden haben. Die Beobachtungen, schreibt derselbe, daß die eine Rinde bei gleicher Zerkleinerung mit Wasser viel schwerer zu extrahiren sei, als eine andere, woran nicht allein ihre Structur die Schuld tragen konnte, führte mich zuerst auf den Gedanken, daß ein Theil des Gerbstoffes an einen andern Stoff gebunden und daß diese Verbindung schwerer löslich als der reine Gerbstoff sei.

In dieser Ansicht bestärkte mich eine Arbeit, welche Dr. Herrmann Karsten in der Sitzung der physikalisch-

mathematischen Klasse der Königl. Academie der Wissenschaften am 2. Februar 1857 in Berlin vorlegte. Dessen Untersuchungen über das Vorkommen der Gerbsäure in den Pflanzen führten ihn zu dem Schluß, „daß die Gerbsäure in denselben nicht frei vorkommt, sondern in Verbindung mit einem andern, durch Alkohol und Säuren gerinnenden Stoff, welche Verbindung durch den Zutritt der atmosphärischen Luft zersetzt und dadurch die Reaction der Gerbsäure auf Eisen vermittelt wird." Weiter sagt Derselbe: „Nur in denjenigen Geweben der Elementarorgane, die dem Luftzutritt durch Spaltöffnungen oder durch andere Vorrichtungen, welche die Hüllhaut zerstört, z. B. die Korkbildung, blosgestellt sind, werden diejenigen Zellen, die eine Gerbsäureverbindung enthalten, sogleich nach Berührung mit der Eisenlösung dunkelblau gefärbt."

Mir erschien es darnach gar nicht unwahrscheinlich, daß auch in der durch Spaltöffnungen dem Luftzutritt exponirten Rindensubstanz in dem an einander gedrängten Parenchym, gebundener Gerbstoff vorhanden sein könne. Ich stellte darauf hinzielend Untersuchungen an, welche meine Erwartungen vollkommen bestätigten. Ich arbeitete damals nur mit polnischen Eichenrinden und war nicht wenig überrascht, als ich zu bestimmt abgewogenen Mengen derselben, welche mit Wasser unter Zusatz von einer organischen Säure ausgekocht waren, durch titrirte Leimlösung einen größern Gerbstoffgehalt nachweisen konnte, als in gleichen Mengen derselben Rinden, welche allein mit Wasser ausgekocht waren.

Fortgesetzte Versuche bestätigen vollkommen die Gegenwart des gebundenen Gerbstoffs in den Eichenrinden, nur daß in der einen Rinde eine größere, in der andern hingegen eine geringere Menge gebundener Gerbstoff, welcher durch Säuren frei wurde, sich vorfand. Jeder Laie kann sich durch einen einfachen Versuch von der Gegenwart des ge-

bundenen Gerbstoffs überzeugen und wird dann das von mir früher Ausgesprochene bestätigt finden:

„daß bei allen bisher gemachten Gerbstoffbestimmungen, zu denen nur der reine wässerige Auszug genommen wurde„ ein Theil des gebundenen Gerbstoffs unbeachtet blieb."

Kocht man in einer Porzellanschale eine kleine Quantität Eichenrinde wiederholt mit Wasser so lange aus, bis die letzten, meistens nur schwach gelblichen Auszüge nach dem Erkalten auf Zusatz einer Leimlösung keine Gerbstoff-Reaktion zeigen, und nimmt mit der so ausgezogenen Rindensubstanz unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure oder einer Auflösung von saurem weinsauren Natron eine nochmalige Abkochung vor, so entsteht in der dann meist wieder mehr gefärbten Abkochung auf Zusatz von Leimlösung eine starke Trübung, resp. ein Niederschlag.

Daß der gebundene Gerbstoff eine gleiche Beschaffenheit haben sollte, als der bisher bekannte, welcher sich in der Eichenrinde und andern Rinden prävalirend vorfindet, konnte ich nicht annehmen. Ich fand daher auch bei näherer Prüfung, daß der vorhandene gebundene Gerbstoff zwar ebenfalls eine Säure ist, jedoch einen wesentlich verschiedenen Charakter von dem gewöhnlichen Gerbstoff besitzt.

Er zeichnet sich durch seine schwere Löslichkeit in kaltem Wasser aus und wird aus Verbindungen mit Basen, durch jede stärkere Säure entweder in pulverförmig amorphem Zustande, oder wenn er ganz rein vorkomimt, in krystalliniſchem niedergeschlagen. Der weiße Niederschlag dieser Säure stellt unter dem Mikroskop, farblose, durchscheinende, prismatische Krystalle dar und ist leicht in heißem Wasser, kaltem Alkohol und Aether löslich. Mit Leim wird derselbe aus seiner Lösung wie gewöhnlicher Gerbstoff in käsigen Flocken, welche dann eine zähe Masse bilden, gefällt und von thierischer

Haut aufgenommen. Mit Eisensalzen giebt die Lösung eine blauschwarze Färbung, mit Eiweiß einen Niederschlag und fällt aus den Metalloxyd- und Brechweinstein-Lösungen als käsiger Niederschlag, welcher eine Verbindung dieser Säure mit dem Metalloxyd ist, nieder.

Diese Säure in der wässerigen Auflösung, welche kalt kaum $^1/_{1000}$ davon aufnimmt, ist keiner so schnellen Zersetzung unterworfen, als der gewöhnliche Gerbstoff, und kann lange aufbewahrt werden. Eine ganz besondere Eigenthümlichkeit dieser Gerbsäure ist, „daß sie, mit einem Ueberschuß der gewöhnlichen Gerbsäure durch Wärme in Auflösung gebracht, auch nach dem Erkalten gelöst bleibt und erst auf Zusatz einer Säure wieder gefällt wird.

Diese Säure ist's, welche sich aus den kalt oder heiß bereiteten und filtrirten Auszügen verschiedener Rinden nach längerer Zeit in amorpher Gestalt mit einem andern Stoffe verbunden niederschlägt, was reichlicher und schneller erfolgt, wenn den filtrirten Auszügen eine Säure zugesetzt war.

In fast allen Rinden habe ich diesen Gerbstoff vorgefunden, selten aber ist es mir gelungen, ihn krystallinisch herzustellen; meist und besonders, wenn man nicht mit großen Quantitäten arbeitet, stellt er nur ein amorphes Pulver dar. Demnach habe ich ihm den Namen krystallinischer Gerbstoff wegen seiner dem gewöhnlichen Gerbstoff so gleichen chemischen Eigenschaften beigelegt. Der Gehalt desselben in den Rinden ist sehr wechselnd, die größere oder geringere Menge dieses schwer löslichen Gerbstoffs ist wahrscheinlich von den Gegenden abhängig, in denen die Rinden gewachsen sind."

Strecker äußert sich in dieser Hinsicht in seinem „Lehrbuch der organischen Chemie" S. 570 wie folgt:

„Die genauere Untersuchung zeigte, daß es nicht einen einzigen Gerbstoff giebt, sondern daß viele Pflan-

zen ihre eigenthümlichen Gerbstoffe enthalten, jedoch der Schwierigkeit ihrer Untersuchung wegen zum Theil noch sehr unvollständig charakterisirt sind."

Die Wissenschaft kämpft eben hier noch einen Kampf, um Aufklärung zu geben. Die bis jetzt mehr oder weniger bekannten Modificationen der Gerbsäure, wie sie die Natur uns in den tanninhaltigen Pflanzen bietet, sind noch lange nicht erschöpfend ermittelt worden. Ebenso ist die quantitative Zusammenstellung derselben in ihrer Elementar-Analyse zum großen Theil noch gar nicht festgestellt; selbst die eingehendsten Studien aller Fachmänner der Wissenschaft haben über diesen Punkt überhaupt und für den Gerber insbesondere noch kein genügend sicheres Resultat ergeben. Es besitzt demnach der Gerber bis heute noch kein Mittel, die durch quantitative Zusammensetzung ihrer qualitativen Bestandtheile für ihn fehlerhafte Composition des Tanningehaltes vegetabilischer Gerbstoffe von vorn herein zu erkennen oder zu bestimmen, noch weniger sie zu ändern; er muß die ihm bereiteten Schwierigkeiten hinnehmen und kann nur die gerbstoffhaltigen Vegetabilien, welche für ihn nicht das richtige Resultat liefern, aus seiner Gerberei verbannen. In der Auswahl der anzuwendenden Stoffe aber kann der Gerber sich nur durch den Erfolg derselben, durch die Praxis, leiten lassen.

Sind die einzelnen Bestandtheile der modificirten Gerbsäure, qualitativ wie quantitativ, in ihrem mannigfachen Auftreten noch nicht bestimmt, ist der mit derselben erzielte Erfolg in Hinsicht der Güte des fertigen Fabrikates nur durch die Praxis festzustellen, so lag der Wunsch dem Gerber wohl nahe, Mittel zu besitzen, welche ihn wenigstens den quantitativen Tanningehalt in seinen vegetabilischen Gerbstoffen, einerlei welcher Art, aber unter Ausschluß der darin vorkommenden Zersetzungsprodukte, mit Sicherheit erkennen lassen. Hier wollte die Wissenschaft Rath schaffen; sie glaubte

nicht blos dem zuletzt ausgesprochenen Wunsche des Gerbers nachkommen zu können, sondern auch die reine Gerbsäure als solche quantitativ nachzuweisen, und viele Methoden existiren, welche den Tanningehalt oder aber den Gehalt der reinen Gerbsäure aus den Vegetabilien und ihren Extracten quantitativ ermitteln lassen sollen.

Wir werden einige davon wiedergeben, bemerken aber, daß sämmtliche bis heute bekannte Analysen oft nicht nur unter sich, auf einen und denselben tanninhaltigen Stoff angewendet, verschiedene Resultate ergaben, sondern auch, daß ein und dasselbe Verfahren auf ein und denselben vegetabilischen Gerbestoff angewendet, sich oft als unzutreffend herausgestellt hat. Als Beweis zu dem Erstgesagten mögen hier im Auszuge die Resultate von Analysen folgen, welche die forstlichen Blätter von J. Th. Grunert, Hannover 1868, aufgenommen haben. Hiernach ergab

Eichenrinde, auf buntem Sandstein gewachsen, der Quercus robur, nach der Analyse von Löwenthal	12,37 %
nach der von Wagner jedoch nur	6,13 %
also eine Differenz von	6,24 %
Eichenrinde, auf Basalt gewachsen, der Quercus pedunculata, nach der Analyse von Löwenthal	10,15 %
nach der von Wagner nur	4,90 %
Differenz	5,25 %
Eichenrinde, auf Grauwacke gewachsen, der Quercus pedunculata, nach der Analyse von Löwenthal	11,70 %
nach der von Wagner nur	5,33 %
Differenz	6,37 %

Eichenrinde, auf Thonschiefer gewachsen, der Quercus robur, nach der Analyse von Löwenthal	15,77 %
nach der von Wagner nur	6,77 %
Differenz	9,00 %
Eichenrinde, auf Diluvialboden gewachsen, der Quercus pedunculata, nach der Analyse von Löwenthal	14,04 %
nach der von Wagner nur	5,80 %
Differenz	8,24 %
Eichenrinde, auf Granit gewachsen, der Quercus pedunculata, nach Löwenthal	6,30 %
dagegen nach Wagner nur	3,00 %
Differenz	3,30 %
Eichenrinde, auf Quarz gewachsen, der Quercus robur, nach Löwenthal	11,39 %
dagegen nach Wagner nur	3,63 %
Differenz	7,76 %
Eichenrinde, auf Kalk gewachsen, der Quercus pedunculata, nach Löwenthal	11,14 %
dagegen nach von Wagner	3,73 %
Differenz	7,41 %.

Wir bemerken dazu, daß sämmtliche angegebenen Analysen von Dr. Ph. Büchner nach Lieferung der Rinde Seitens der dazu amtlich veranlaßten Großherzogl. Hessischen Oberförster, nach der Löwenthal'schen und nach der Wagner'schen Methode angestellt wurden und in Dingler's Polyt. Journal 1867, Bd. CLXXXIV unter „Ergebnisse bei der Bestimmung der Gerbsäure in einer größeren Anzahl von Eichenrinden mit Berücksichtigung der neueren Methoden" niedergelegt sind. Diese Analysen sind somit jedenfalls wissenschaftlich genau durchgeführt, und dennoch sehen wir,

daß bei Anwendung beider in sich verschiedenen Methoden die Resultate vorgenommener Analysen auf den Gerbsäuregehalt von Eichenrinde gleicher Qualität, gleichen Alters und auf demselben Standort gewachsen zwischen 33 % bis 50 % variiren.

Unwillkürlich fällt uns hierbei eine Auslassung Neubrand's in seiner preisgekrönten Arbeit „Die Gerbrinde ꝛc. von J. G. Neubrand, Frankfurt a. M. 1869" ein. Dieselbe lautet:

> „Soll ich bei aller Hochachtung vor der Wissenschaft und ihren Leistungen meine Meinung offen über die bisher bekannten Loh-Analysen aussprechen, so muß ich erklären, daß sie für die Praxis noch gar keinen Werth haben und ich meinen Augen und Mund vorläufig noch ein richtigeres Urtheil zutraue, als der chemischen Analyse."

Jedoch bei der großen Wichtigkeit, den dieser Gegenstand für den Gerber wie für den Fachgelehrten hat, halten wir es im Interesse der Sache, einige dieser Methoden, den quantitativen Tannin- und Gerbsäure-Gehalt vegetabilischer Gerbstoffe zu ermitteln, wiederzugeben.

Wir bemerken vorweg, daß die Absicht, nach dem spezifischen Gewicht der aus den tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien gewonnenen Extracte auf den Gerbsäure-Gehalt derselben schließen zu wollen, in das Reich des Unzutreffenden gehört; ebenso, daß darauf fußende Lohmesser, Barkometer u. dgl. sowie dahin gehörige Tabellen völlig werthlos sind und nur dazu dienen, der Unwissenheit Vorschub zu leisten, denn der zu prüfende Auszug enthält nicht nur Gerbsäure, sondern auch die Modificationen derselben, ihre Zersetzungsprodukte, Extractivsubstanz, sowie Farbe- und

andere Stoffe, welche sein specifisches Gewicht erhöhen und je nach Prävalenz verändern.

Wir bringen noch einige Bemerkungen, betreffend den Werth des sogenannten „Barkometers" für Tanninbestimmungen, die von dem Lederfabrikanten Wilhelm Kampffmeyer in Berlin, der sich vielfach mit der Ermittelung des Gerbestoffgehaltes von Gerberinden beschäftigt hat, herrühren. Er schreibt darüber Folgendes:

„Die verschiedenen in Deutschland vorkommenden Lohprober (Lohmesser, Barkometer) markiren ganz Verschiedenes: ich besitze 3 Stück solcher Lohmesser von verschiedenen Verfertigern, von denen jeder in derselben Lohbrühe Anderes anzeigt. In einer Lösung von 15 Theilen Kochsalz und 85 Theilen Wasser sinkt keiner bis zum tiefsten Punkt der Skale herab. Das Barkometer, welches ich Ihnen nebenbei übersende*), sinkt in einer Lösung von 10 Theilen Kochsalz und 90 Theilen Wasser bei einer Temperatur von 25° C. bis 28 Grad, bei einer Temperatur von 20° C. bis 29 Grad der Skale ein; wenn auch die Abkühlung der besagten Kochsalzlösung nicht bis auf 15° C. (= 12° R.) fortgesetzt wurde, so kann doch als ausgemacht angenommen werden, daß in dieser Kochsalzlösung bei 15° C. das Instrument bis zu seinem untersten Theilpunkte (30 Grad seiner Skale) eingesunken wäre. — Ein zweites Aräometer, mit dem ich Versuche anstellte, ist das von Christian Schütte in Berlin (Fischerstr. 41); es ist mir auch bei diesem Instrument nicht gelungen, festzustellen, auf welche Weise die Skale konstruirt ist, dieselbe geht bis zu 90 Grad, und mit dem Instrument

*) Es ist dies ein „Lohprober" von M. Tauber in Leipzig und Dresden, der angeblich bei 12½° R. angefertigt worden ist, und dessen Skale von oben nach unten 30 Grade hat. Worauf sich diese „Grade" beziehen, welche Prozentsätze „Gerbsäure" einer Lohe durch sie ausgedrückt werden, ist gänzlich unbekannt.

ist zugleich ein Thermometer verbunden, wodurch es natürlich auch theurer wird*).

Bei der nachstehenden Zusammenstellung sind die Analysen nach der Neubauer'schen Methode durch übermangansaures Kali, die Messungen mit dem „Lohprober" von M. Tauber in Leipzig und Dresden bei + 21° R. erfolgt.

Analyse von Lohbrühen.

Nr.	Bezeichnung der Brühen.	Prozente an Gerbsäure.	Barkometer von M. Tauber, Leipzig.	Thermometer Réaumur.
1	I. Eichenbrühe aus der besten Grube	0,7273	5	21°
2	Gute Eichenbrühe	0,7575	6	21°
3	II. Eichenbrühe aus der zweitschlechtesten Grube	0,14544	0	21°
4	III. Eichenbrühe aus der schlechtesten Grube	0,0909	0	21°
5	I. Fichtenbrühe von der Grube I. Satz	0,56964	5	21°
6	Gute Fichtenbrühe	0,63024	6	21°
7	II. Fichtenbrühe der zweitschlechtesten Grube	0,50298	2	21°
8	III. Fichtenbrühe der schlechtesten Grube	0,303	1	21°
9	Bester Mimosa-Extrakt	4,300	12	21°
10	Bester Eichen-Extrakt	1,200	5	21°
11	Beste Eichensauerbrühe	0,300	3,5	21°

*) Das Barkometer, welches von W. J. Rohrbeck (Firma: J. F. Luhme u. Co., Berlin, Kurstr. 51) geliefert wird, ist den Angaben des Herrn Rohrbeck zufolge einfach ein Beaumé'sches Aräometer; die rühmlichst bekannte Handlung mit chemischen, physikalischen 2c. Geräthschaften hat auch in New-York eine Niederlage. Ist dieses Aräometer von Beaumé richtig angefertigt, so operirt man wenigstens mit einem Instrument, dessen Skale bekannt ist. Damit dasselbe aber als Lohbrühewage einigermaßen brauchbar würde, müßten demselben ganz ähnliche Tabellen, welche für jeden Grad der Skale und für jede Temperaturänderung den entsprechenden Prozentsatz reiner Gerbsäure nachweisen, wie bei den Alkoholometern dies beziehentlich des Alkoholgehalts der Mischung geschieht, beigegeben werden. Diese Tabellen würden jedoch nur den richtigen Prozentsatz an Gerbsäure angeben unter

„Schon ein oberflächlicher Vergleich läßt jede eingehendere Berechnung überflüssig erscheinen und zeigt, daß die Barkometer-Messungen dem Gerber wenig oder gar keine Anhaltepunkte, selbst bei gleichen Temperaturverhältnissen, bieten. Das Barkometer giebt nur den Dichtigkeitsgrad der Gerbbrühen an, der, wie aus der Zusammenstellung hervorgeht, je nach dem Gerbmaterial verschieden, selbst bei dem gleichen Material kein proportionaler ist und durch werthlose Beimengungen ganz wesentlich alterirt werden kann."

Selbst die später von uns mitgetheilte Methode von K. Hammer, welche nach dem spec. Gewicht den Gehalt an Gerbsäure einer auch mit anderen Substanzen geschwängerten Flüssigkeit bestimmen will, indem sie das spec. Gewicht dieser Lösung ermittelt, ihr Gerbsäuregehalt durch pulverisirte rohe Haut entfernt und nun nochmals das spec. Gewicht bestimmt, also nach der Abnahme des spec. Gewichtes den Gerbsäure-Gehalt ermitteln will, trägt in sich die Momente des Ungenauen; denn der zur Bestimmung maßgebende Factor, nämlich die pulverisirte rohe Haut, nimmt nicht allein den Gehalt an **reiner** Gerbsäure, sondern auch die die reine Gerbsäure modificirenden Stoffe auf und ist außerdem befähigt, andere Säuren, gelöste Albuminate und Farbestoffe aus der zu untersuchenden Brühe in und an sich zu fesseln und so das spec. Gewicht der Flüssigkeit abzuschwächen.

---

der Voraussetzung, daß die Brühe ausschließlich aus einer Mischung von reinem Wasser und reiner Gerbsäure bestände. Unseres Wissens existiren selbst nicht einmal solche Tabellen, und somit ist auch das Beaumé'sche Instrument für die Bestimmung der Stärken der Lohbrühen ohne allen Werth. (Vgl. Gerber-Zeitung, Jahrgang XVII. Nr. 43.)

Beginnen wir mit der

Anleitung zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes

von

Apotheker Gustav Müller.

Vom Verein deutscher Gerber gekrönte Preisschrift pro 1867.

„Beharrlichkeit führt zum Ziele."

Wohl wenige Körper zeigen bei ungleicher procentischer Zusammensetzung eine so auffallende Uebereinstimmung hinsichtlich ihrer Affinität zu den Basen anorganischer Salze, als die Eichengerbsäure und die Gallussäure. Ueberhaupt weichen beide Säuren in ihren chemischen Eigenschaften, und besonders in ihrem Verhalten zu jenen Basen, so wenig von einander ab, daß selbst die Reaktionserscheinungen, unter welchen die Verbindungen stattfinden, einen wahrnehmbaren Unterschied kaum erkennen lassen. Bei ihrem gemeinschaftlichen Vorkommen, welches in den abnormen Gebilden von Pflanzen und den von Insectenlarven durchbohrten Früchten, wie Dividivi, immer der Fall ist, werden sie auch stets gleichzeitig aus ihren Lösungen niedergeschlagen, da sie an Verwandtschaft zu den anorganischen Basen einander nicht nachstehen und uns noch kein Mittel an die Hand gegeben ist, die der einen Säure so weit abzuschwächen, daß dadurch eine gesonderte Fällung, oder die Zerlegung des Niederschlages in gallus- und gerbsaure Salze, ohne Umsetzung ihrer Bestandtheile und Bildung neuer Säuren, hätte erreicht werden können. Zahlreiche Versuche, die ich deshalb angestellt habe, um darauf eine Methode zur Bestimmung des Gerbstoffes zu gründen, fielen völlig resultatlos aus; ebenso wollte mir die Trennung des gallussauren Eisenoxyds von dem gerbsauren durch Behandlung des, aus einer Abkochung von Dividivi mit essigsaurem Eisenoxyde erhaltenen Niederschlages mit essigsaurem Kali in concentrirtem Essig gelöst nach An-

gabe Fr. Müller's, nicht gelingen, ungeachtet bei einem Gegenversuch die Auflösung des gallussauren Eisenoxyds mit etwas gerbsaurem verbunden, in kurzer Zeit mit schöner blauer Farbe darin eintrat, wenn beide Eisensalze durch Fällen der Säuren selbst dargestellt worden waren.

Aus diesem abweichenden Verhalten beider Säuren, je nachdem sie sich noch in ihrem natürlichen Zustande befinden oder daraus geschieden sind, ist es sehr wahrscheinlich, daß sie in den Pflanzen nicht neben einander existiren, sondern mit einander in einem der Gallussäure entsprechenden äquivalenten Verhältnisse verbunden sind. Vielleicht erklärt sich hieraus auch, daß aus gerb-gallussäurehaltigen Pflanzenauszügen durch stickstoffhaltige organische Basen, Leim, thierische Haut und ihre Derivate niemals aller Gerbstoff entfernt werden kann, indem die Verwandtschaft beider Säuren unter sich der Anziehung von jener Seite einen zu kräftigen Widerstand leistet und daß sie, als Paarling oder Doppelsäure gedacht, ebenso wieder ein um so größeres Streben zeigen müssen, sich in ihren Verbindungen mit Basen zu behaupten, wie es auch im Contact mit ätzenden Alkalien der Fall ist.

Da jedoch die Menge der Gallussäure in den Vegetabilien so außerordentlich gering ist, daß sie über den Werth der Gerbmaterialien gar nichts entscheidet, ebenso wenig aber auch, bei irgend welcher Bestimmungsweise des Gerbstoffes mit in Rechnung gezogen, auf das Gewichtsverhältniß einen erheblichen Einfluß haben kann, so würde zur Ermittelung ihres Gerbstoffgehaltes auf maßanalytischem Wege zu technischen Zwecken sich jedes in Wasser lösliche Metallsalz ganz vortrefflich eignen, wenn in der trüben Flüssigkeit während der Fällung durch ein Indicationsmittel die Gegenwart der Säure oder des Oxyds nachgewiesen werden könnte.

Ich leugne nicht, daß, nachdem ich mit einer großen

Reihe mit Metallsalzen gefällter, gerbstoffhaltiger Pflanzenauszüge die verschiedentlichsten Reactionsversuche deshalb angestellt hatte und zu keinem befriedigenden Resultate gelangt war, ich mich recht freudig überrascht sah, als ich bei der Fällung des Gerbstoffes mit essigsaurem Eisenoxyd, um so schöner die Gegenwart des einen oder des andern, und zwar mit ihrer eigenen Hülfe in der tintenschwarzen Flüssigkeit fort und fort ermitteln und die Bestimmung desselben ohne alle Schwierigkeit zu Ende führen konnte.

Wie man dabei verfährt und welche Cautelen man zu beachten hat, werde ich, da die Anleitung für Nichtchemiker ganz besonders bestimmt ist, so ausführlich als möglich zu beschreiben suchen.

Das essigsaure Eisenoxyd, in den Apotheken käuflich, muß zur Fällung ein spec. Gewicht von 1,125 haben, und als Reagens verwendet mit zwei Theilen destillirten Wassers verdünnt werden. In diese Flüssigkeit taucht man bei jedesmaliger Prüfung einen schmalen Streifen Filtrirpapier mehrere Linien tief ein und legt ihn noch feucht in die gerbstoffhaltige Flüssigkeit, wenn man mit der Fällung begonnen. Nach 1—2 Minuten nimmt man ihn heraus, spült ihn in destillirtem Wasser ab, bringt ihn nochmals in die Flüssigkeit, reinigt ihn wieder und sieht nun zu, welche Veränderung die gelbe Eisenstelle erlitten hat. Nach dem Gehalte an Gerbstoff erscheint sie anfangs entweder mit einem starken Niederschlag von Eisentannat, wie bei Galläpfeln, Knoppern, Dividivi, schwarz belegt, oder bloß schwarzblau gefärbt, wie bei der Eichenrinde. Die Reaction nimmt natürlich ab, wie sich der Gerbstoff-Gehalt in der Flüssigkeit vermindert. Die Farbe geht dann mehr ins Graue über, bis zuletzt, wenn die Ausfällung vollendet ist, das Papier rein gelb erscheint, auch tritt kurz vor diesem Punkte plötzliche Gerinnung des Tannates ein, so daß es nun sogar möglich ist, die helle,

über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit prüfen zu können, denn schon nach wenigen Minuten hat sie sich schon so weit wasserhell abgeklärt, daß man einige Tröpfchen mittelst eines Holzstäbchens abnehmen kann. Zu ihrer Untersuchung bringt man sie auf einen Porzellanscherben in eine Linie ausgezogen und berührt sie an dem einen Ende mit einem kleinen Tröpfchen des verdünnten essigsauren Eisenoxyds. Indem es in die Flüssigkeit eindringt oder sich durch Hin- und Herbewegen darin vertheilt, giebt sich noch die kleinste Spur von Gerbstoff durch eine schwache graue Färbung, oder sehr kleine Flöckchen zu erkennen. Letztere Erscheinung bemerkte ich gewöhnlich bei solchen Pflanzenauszügen, die reich an sogenanntem eisengrünenden Gerbstoff waren, der auch größtentheils in der über dem schwarzen Niederschlage stehenden grünlichen Flüssigkeit, wie bei der Fichtenrinde mit Eisenoxyd verbunden in Auflösung bleibt und sich dadurch so wesentlich von dem eisenbläuenden Gerbstoff unterscheidet, daß beide schwerlich als bloße Modificationen angenommen werden können. Tritt bei einem Gegenversuch mit Gerbstofflösung oder Galläpfelabkochung in jenem Streifchen Flüssigkeit ein schwärzlicher Schein ein, so ist die Fällung mit essigsaurem Eisenoxyde überschritten worden.

Von den Substanzen, deren Gerbstoffgehalt man ermitteln will, werden 50 oder 100 Gran (60 Gran = 1 Quentchen) lufttrocken in Arbeit genommen und gröblich zerstoßen, oder wie die Eichenrinde gemahlen in einer Porzellanpfanne mit soviel destillirtem Wasser, daß sie reichlich davon bedeckt werden, über der Spiritusflamme 3 bis 4 Minuten lang unter Umrühren 4mal ausgekocht. Um jeden Verlust an Flüssigkeit zu meiden, gießt man die Abkochungen blos klar ab, sammelt sie in einem Becherglase und bringt zuletzt die ausgekochte Substanz selbst mit hinein. Unter genauer Verfolgung der vorher beschriebenen Prüfungsweise schreitet

man hierauf zur Fällung und bedient sich dazu des in den Apotheken käuflichen essigsauren Eisenoxydes von 1,125 sp. G., wie ich das auch schon erwähnt habe. Man setzt anfangs nicht mehr als 10—12 Tropfen der Flüssigkeit zu und vermindert die Zahl, wie die Reaction am Probepapier abnimmt, auf die man sorgfältig achten muß; bleibt die gelbe Eisenstelle unverändert, so ist die Fällung beendet.

Die Gewichtsmenge des verbrauchten essigsauren Eisenoxyds ermittelt man einfach dadurch, daß man vor der Fällung ein damit gefülltes Gläschen in die eine Schale einer kleinen Hand- oder Tarirwaage, die wenigstens noch für 1 Gran empfindlich ist, stellt und in die andere soviel an Gewicht legt, bis das Gleichgewicht hergestellt ist; nach der Fällung bringt man das Glas wieder auf die Waage zurück und gleicht die Differenz durch Auflegen kleiner Medicinalgewichte aus, deren Summe die Gewichtsmenge des verbrauchten essigsauren Eisenoxyds angiebt. Auf diese Weise fand ich nach 5mal wiederholter Fällung, daß 5 Gran des reinsten Gerbstoffes in 3 Loth destillirtem Wasser gelöst, 14 Gran essigsaures Eisenoxyd von 1,125 spec. Gew. erfordern.

Außer dieser Methode theile ich noch ein zweites Verfahren mit, welches vor jenem den Vorzug hat, daß es in seiner Ausführung weniger difficil ist, und wie ich glaube, deshalb auch und weil es nicht so künstlich und chemisch erscheint, bei den Fabrikanten eher Eingang finden wird. Um dies überhaupt zu erreichen, vermied ich schon alles, was ihnen die Untersuchung von vornherein hätte verleiden können; so habe ich keine Apparate vorgeschrieben, die den meisten kleinstädtischen Fabrikanten unbekannt sind und nicht zu Gebote stehen, wie graduirte Glasröhren oder einen Verdrängungsapparat, den ich bei Extractionen gerbstoffhaltiger Substanzen ganz verwerfe, weil zu ihrer Erschöpfung in dem-

selben viel zu viel Flüssigkeit nöthig ist, sie auch zu lange unter dem zersetzenden Einfluß von Luft, Licht und Wasser stehen, der sich hier nicht weniger geltend zeigt, wie wenn Weingeist und Wasser durch Hobelspäne sintert; denn noch ehe die Eichenrinde, Galläpfel u. a. m. ausgezogen sind, hat sich die Flüssigkeit schon mit Schimmel bedeckt.

Bei diesem zweiten Verfahren macht der Leim einen wesentlichen Bestandtheil meines Fällungsmittels aus. An und für sich ist er jedoch zur quantitativen Bestimmung des Gerbstoffes nicht zu gebrauchen, nicht nur wegen der entsetzlichen Schwierigkeiten, die sich der Ausführung entgegenstellen, sondern mehr noch, weil mit ihm allein die Ausfällung des Gerbstoffes gar nicht erreicht werden kann; auch ist es sehr störend, daß, wie die Leimsorten im Handel unter einander wechseln, sie sich ebenso verschieden wieder in ihrem Verhalten gegen gerbstoffhaltige Flüssigkeiten zeigen. So tritt bei dem gewöhnlichen Tischlerleim die Trübung vom Anfang schon so stark und bleibend ein, daß es unmöglich ist, eine Grenze für das Fällungsmittel aufzufinden. Bei den hellen sogen. Gelatinen, die auch mehr aufquellen als sie lösen, trat sie wieder später ein, obgleich die Ausfällung noch lange nicht erreicht war. Und so verhielten sich alle Leime, die ich aus mehreren Handlungen Berlins bezogen hatte. Zusatz von Salzsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Essigsäure oder Kochsalz nützten gar nichts; im Gegentheil, die Flüssigkeit wurde nach einem neuen Zusatz von Leim milchiger als sie vorher gewesen war und zwar mit reichlicher Auflösung des Tannates.

Wie aber diesen Mängeln abzuhelfen, um nicht dem Leim seinen alten Ruf unter den gerbstofffällenden Substanzu nehmen? Die feste Ueberzeugung, daß sich ein Corrigens dazu würde auffinden lassen, führte mich auch zu einem Versuch mit Alaun. Er fiel so überraschend schön aus, daß ich

die Aufgabe als gelöst ansehen konnte, denn die Ausscheidung des Tannates in allen den von mir untersuchten gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten trat danach sehr rasch ein und so vollständig, daß sie innerhalb 5—6 Minuten ganz wasserhell über dem Niederschlage erschienen und sowohl auf Gerbstoff als auf Leim geprüft werden konnten. Am besten bedient man sich dazu zweier Uhrgläser, die man auf eine schwarze Unterlage stellt, um die Reaction besser wahrnehmen zu können, bringt in jedes einige Tropfen von der über dem Niederschlage stehenden klaren Flüssigkeit, die man mit einem Hölzchen oder Federkiel abnimmt, und trägt dann in das eine Glas ein bis zwei Tropfen alaunhaltige Leimlösung, deren Darstellung ich später mittheilen werde, und in das andere einen Tropfen Gerbstofflösung oder Galläpfelabkochung, bestimme aber für jede Probeflüssigkeit ein besonderes Stäbchen, damit jede Täuschung vermieden wird. Es läßt sich auf diese Weise auf der einen Seite die kleinste Menge von Gerbstoff, auf der andern aber auch wieder die kleinste Spur von Leim, wenn die Fällung überschritten sein sollte, erkennen. Um letzteres zu vermeiden, setze man zu der gerbstoffhaltigen Flüssigkeit die alaunhaltige Leimlösung nur tropfenweise zu, fahre aber so lange ununterbrochen fort, bis man auf der Oberfläche nach einem einfallenden Tropfen nicht mehr den sich bildenden charakteristischen milchweißen Hof oder Kreis von gerbsaurem Leim wahrnehmen kann. Ist dieser Moment eingetreten, dann erfordert es allerdings die Nothwendigkeit, daß die Fällung auf kurze Zeit unterbrochen und die Flüssigkeit, welche nach einigen Minuten schon mehrere Linien hoch ganz wasserhell über dem Niederschlage erscheint, auf ihren Gerbstoffgehalt geprüft wird. Man scheue die kleine Mühe nicht, dies recht oft zu thun, damit von der alaunhaltigen Leimlösung nur soviel hinzukommt, als zur Fällung des Gerbstoffes nöthig ist, weil schließlich aus der

Gewichtsmenge derselben die des letzteren berechnet wird. Wenn man von da ab, wo die vorerwähnten Prüfungen eintreten, nicht mehr als 10—15—20 Tropfen unter Umrühren davon hinzufügt, und noch die Vorsicht gebraucht, daß man ihre Zahl in dem Verhältniß, wie die Trübung schwächer wird, vermindert, so ist ein Ueberschreiten der Fällung fast unmöglich.

Mit großer Sicherheit kann man die Prüfungen auch in dem Präcipitirglase selbst vornehmen, wenn man das Ganze ½ oder 1 Stunde bei Seite stellt und in die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit, von der sich während dieser Zeit gegen 1 Zoll und mehr wasserhell abgesondert hat, 4—6 Tropfen von der alaunhaltigen Leimlösung an verschiedenen Stellen einfallen läßt. Nach dem Grade der Trübung fügt man dann gleichfalls noch 10—15 Tropfen unter Umrührung mehr zu, und ist die Ausscheidung des Gerbstoffs auf diese Weise so weit vorgerückt, daß bei der Prüfung erst nach ½ oder 1 Minute sich einige Wölkchen zeigen, von welchen die Flüssigkeit kaum getrübt wird, so hebt man die Fällung auf und sieht zu, wieviel an Leimlösung verbraucht worden ist, von der 155 Gran 5 Gran reinen Gerbstoffs entsprechen.

Zur Darstellung der alaunhaltigen Leimlösung wägt man 8 Loth destillirtes Wasser in einem reinen Medicinglase ab, schüttet ein Quentchen reinen Tischlerleim, etwas zerstoßen, hinein, doch keinen der hellen weißen Sorten, läßt es stehen bis der Leim aufgequollen, setzt es hierauf mit Papier umwickelt in ein Gefäß mit Wasser und bringt es zu Feuer. Wenn der Leim aufgelöst, fügt man zu der noch heißen Flüssigkeit 15 Gran gepulverten reinen Alaun hinzu, schüttelt einige Mal um und bewahrt die Lösung gut verschlossen an einem dunklen Orte auf.

Die Substanzen, deren Gerbstoff-Gehalt ermittelt werden

soll, koche man einige Minuten lang mit soviel destillirtem Wasser, daß sie davon eben bedeckt sind, unter Umrühren aus und wiederhole dies sechsmal, um sie so vollständig als möglich zu erschöpfen. Die Abkochungen gießt man ohne durchzuseihen jedesmal sorgfältig von dem Rückstande ab und sammelt sie in einem Bier- oder Becherglase auf, in das man zuletzt auch noch den Rückstand bringt, da er zur schnellen Sonderung des Leimtannats ungemein viel beiträgt, schreitet aber nicht eher zur Fällung, bis Alles, ebenso das Fällungsmittel, vollständig erkaltet ist. Um dem Aufließen desselben in einem Strahle vorzubeugen, unterlasse man nicht, den Rand des Glases vorher zu benetzen und dem Auströpfeln mit einem Stäbchen nachzuhelfen.

Zur Ermittelung, wieviel alaunhaltige Leimlösung einer bestimmten Gewichtsmenge reinen Gerbstoffs entspricht, wurden 4 Gran in 4 Loth destillirtem Wasser gelöst und mit größter Genauigkeit gefällt. Nach 5maliger Wiederholung des Versuchs fand ich, daß hierzu 155 Gran = 2 Quentchen 35 Gran alaunhaltiger Leimlösung erforderlich gewesen waren. Es würde demnach eine Abkochung von ½ Loth Eichenrinde, wenn zur Fällung derselben 2 Loth = 480 Gran alaunhaltiger Leimlösung verbraucht worden waren, nach der Formel $155 : 5 = 480 : 15^{15}/_{31}$ Gran Gerbstoff enthalten haben.

Die Menge der zur Bestimmung des Gerbstoffes verbrauchten alaunhaltigen Leimlösung findet man, wenn man ein damit gefülltes Glas von 4 bis 6 Loth Inhalt auf einer Hand- oder Tarirwaage ins Gleichgewicht bringt und nach der Fällung die Differenz durch Gewichte ausgleicht, deren Summe dann das verbrauchte Quantum alaunhaltiger Leimlösung anzeigt. Damit die Waage nicht unnütz belastet wird, tarire man auf 50 Gran Galläpfel oder anderer gerb-

stoffreicher Körper sich 4 bis 6 Loth und auf 100 Gran Rinden 3 Loth alaunhaltiger Leimlösung zur Bestimmung ab.

Dr. Th. Hartig giebt das von ihm eingehaltene Verfahren folgendermaßen an:

Die zu untersuchenden Rindestücke wurden erst auf einer Tabaksschneide in flache Querschneiben zerschnitten und, nachdem sie bei + 15 bis + 20° R. einen höheren Trockenheitsgrad erreicht hatten, auf einer gewöhnlichen Kaffeemühle pulverförmig zerkleinert. Hartig bemerkt dabei, daß der Grad der Zerkleinerung einen wesentlichen Einfluß auf die Extraktmenge aus den zu untersuchenden Stoffen ausübt, diese um so vollständiger und rascher von im Wasser löslichen Stoffen befreit werden, je feiner ihre Zerkleinerung ist. Nachdem eine gleichmäßige staubförmige Zerkleinerung eingetreten und das Pulver bei einer + 25° R. nicht übersteigenden Temperatur vollständig ausgetrocknet, wurde weiter operirt. Von diesem Pulver wurden nun 10 Gramme abgewogen und in einer Digerirflasche mit 100 Grammen destillirtem Wasser übergossen. Unter Vermeidung des Kochens 5—6 Stunden auf der erwärmten Herdplatte digerirt, wurde die extrakthaltige Flüssigkeit durch einen Filter gegeben, der auszulaugenden Rinde nochmals 100 Gramme Wasser zugesetzt und solches während 36 Stunden dreimal wiederholt, bis das Wasser sich nur noch schwach färbte, worauf das Rindepulver mit dem letzten Wasser auf den Filter gespült und so lange unter den Tropfapparat gebracht wurde, bis das vom Filter ablaufende Wasser keine Spur von Färbung erkennen ließ.

Hartig spricht die Ueberzeugung aus, auf diesem Wege

den gesammten Gerbsäuregehalt des zu untersuchenden Vegetabils extrahirt zu haben, im Gegensatz zu Lipowitz, welcher annimmt, daß dies nicht der Fall und ein Theil der Gerbsäure erst in kochendem Wasser unter Zusatz von etwas Weinsteinsäure oder von saurem weinsauren Natron löslich ist.

Nun wird die auf 400 Cubikcentimeter nöthigenfalls ergänzte Extraktmenge auf je 10 Gramm lufttrockenen Rindepulvers in zwei gleiche Theile gemessen, und ist der eine Theil bestimmt zur Ermittelung der extrahirten festen Bestandtheile durch Abdampfen, der zweite zur Ermittelung des Gerbsäureantheils der Extraktmenge durch Titriren.

Den Tanningehalt in der Extraktmenge bestimmte dann Hartig durch Titriren, und wurde die Probeflüssigkeit hergestellt:

einerseits durch Lösung von 1 Gramm weißem Knochenleim (unter dem Namen Gelatine in jeder Materialienhandlung käuflich) und $^1/_{10}$ Gramm Eisenchlorid in 100 Gramm destillirtem Wasser;

andererseits durch Lösung von 1 Gramm

a) reine Gerbsäure (Tannin) aus levantischen Galläpfeln;

b) lufttrockener Aetheralkoholextrakt aus Knoppern, nach Abscheidung der im Wasser unlöslichen Bestandtheile des Extraktes;

c) lufttrockener Wasserextrakt aus den inneren Bastschichten zwölfjähriger Spiegelrinde nach Abscheidung der in Aetheralkohol unlöslichen Bestandtheile des Extraktes,

in 100 Gramm destillirtem Wasser.

Eine Mehrzahl von Versuchen mit diesen Probeflüssigkeiten ergab, daß 0,01 Gramm Tannin als diejenige Gerb-

säuremenge angenommen werden kann, die durch jeden Cubikcentimeter obiger Eisenleimlösung gefällt wird. Vergl. Dr. Th. Hartig „Ueber den Gerbstoff der Eiche" 1869.

Professor Franz Schulz giebt in den landwirthschaftl. Annalen d. meckl. patr. Vereins 1866 Nr. 36 ein Verfahren zur Ermittelung des Gerbstoffgehaltes der Lohrinden an:

Hiernach soll, um die Reactionen genau beobachten zu können, sowohl die Leimlösung als auch der Gerbsäure-Auszug mit so viel Salmiak gesättigt werden, als sie aufzulösen vermögen.

Durch die Sättigung mit Salmiak wird es bedingt, daß noch bei großem Verdünnungsgrade ein Niederschlag entsteht, sobald beide Flüssigkeiten gemischt werden, dann aber auch der Niederschlag Neigung zeigt, zusammenzuballen und schnell klar zu sedimentiren, letzteres namentlich, wenn beim allmäligen Zusatz der Leimlösung zu dem Gerbsäure-Auszuge der Sättigungspunkt eingetreten ist. Je näher dieser kommt, um so beschleunigter zeigt sich beim ruhigen Stehen des Gemisches die Sedimentirung, bis letztere schon innerhalb einiger Secunden erfolgt, so daß man in dieser Zeit den zähflockigen Niederschlag zu Boden sinken sieht und die Flüssigkeit ein vollkommen klares Ansehen zeigt. Dies ist der richtige Zeitpunkt, in welchem man die Fällung als beendet zu betrachten hat, und die verbrauchte Menge der Leimlösung abzulesen. Fügt man alsdann noch mehr Leimlösung zu dem Gemisch, so ändert dies nichts in der Dichtigkeit des Sedimentes, wohl aber in der Klarheit der über dem Niederschlage stehenden Flüssigkeit.

Neue Methode zur Bestimmung der Gerbsäure

von

Karl Hammer.

Dem schon so lange Zeit, insbesondere von den Gewerbetreibenden, gehegten Wunsche, eine rasch ausführbare und dabei genaue Methode der Gerbstoffbestimmung zu besitzen, wurde von den bis jetzt bekannt gewordenen Bestimmungsweisen noch immer nicht entsprochen. Denselben gingen meistens beide Erfordernisse ab und ihre Anwendung in der Praxis wurde dadurch verhindert.

Oefter vorzunehmende Gerbstoffbestimmungen gaben Veranlassung, daß ich mich unter der gütigen Leitung des Herrn Prof. R. Fresenius mit der Aufsuchung einer brauchbaren Methode beschäftigte. Nach manchen erfolglosen Versuchen gelang es mir, wie ich glaube, die Aufgabe in ganz befriedigender Weise zu lösen.

Wie bekannt wurde schon früher und wird wohl auch jetzt noch aus dem spec. Gewicht einer Gerbstofflösung auf den Gehalt derselben an Gerbsäure unmittelbar geschlossen. Ist die Lösung rein, so ist dieses Verfahren zulässig, bei einer unreinen jedoch, wie sie ja immer in der Praxis vorkommt, erhält man begreiflicherweise falsche Resultate.

Bestimmt man dagegen zuerst das spec. Gewicht einer auch andere gelöste Substanzen enthaltenden Gerbsäurelösung, entfernt dann den Gerbstoff allein und zwar so, daß hierbei die Flüssigkeit weder verdünnt, noch sonst irgend verändert wird, und bestimmt schließlich das spec. Gewicht wieder, so muß die Abnahme des spec. Gewichtes proportional sein dem vorhandenen Gehalte an Gerbsäure. Es bedarf alsdann nur einer genauen Tabelle, welche die Beziehungen zwischen dem Gehalte und dem spec. Gewicht der Gerbstofflösungen

von verschiedener Concentration erkennen läßt, um aus der gefundenen Differenz den Gerbstoffgehalt der Lösung sogleich zu ermitteln.

Da gegen die Richtigkeit dieses Prinzips nichts eingewendet werden kann, so lag meine Aufgabe klar vor Augen. Ich mußte zunächst die Dichtigkeit der reinen Gerbstofflösungen von verschiedenem Gehalte bestimmen, sodann ein Verfahren ermitteln, den Gerbstoff auf eine obigen Anforderungen entsprechende Weise aus seinen Lösungen zu entfernen, endlich der Methode eine praktische Gestaltung geben und ihre Richtigkeit erweisen.

I. Feststellung der Beziehungen zwischen Gehalt und spec. Gewicht bei wässerigen Lösungen von reiner Gerbsäure.

Die zu meinen Versuchen nöthigen ziemlich beträchtlichen Mengen reiner Gerbsäure konnten nur schwierig durch Auflösung des käuflichen Präparates in Aether, Ausfällen mit Wasser und Verdampfen der untersten der drei erhaltenen Schichten im Vacuum dargestellt werden. Ich schlug daher zu deren Erlangung den folgenden Weg ein. Gepulverte Galläpfel wurden in einem Deplacirungsapparate mit reinem Aether übergossen und damit bei vollständigem Verschlusse einige Stunden kalt digerirt. Nach dieser Zeit ließ man den Aether abtropfen, wusch so lange mit reinem Aether aus, bis derselbe nur noch schwach gelb gefärbt erschien, ließ vollständig abtropfen und brachte dann die ätherdurchfeuchtete Masse in einem leinenen Tuche unter die Presse. Bei gelindem Drucke floß noch Aether ab, welcher gesondert aufgefangen wurde, bei stärkerem Drucke aber ein dickliches Fluidum (in Aether aufgequollener Gerbstoff), welches im Vacuum abgedampft, den Gerbstoff als blasige, weiße Masse zurückließ. Derselbe löste sich klar in Wasser, thierische Haut fällte ihn ganz

vollständig aus der Lösung. Um denselben ganz frei von Aether zu erhalten, wurde vor dem Eindampfen das dickliche Fluidum mit etwas Wasser erwärmt. Die Reinheit der Substanz wurde schließlich durch die Elementaranalyse bestätigt. Eine geringe Menge des in die Aetherlösung übergegangenen Gerbstoffes ließ sich durch Ausfällen mit Wasser, und der Aether schließlich durch Abdestilliren wieder gewinnen.

Nachdem ich mich so in den Besitz reiner Gerbsäure gesetzt hatte, trocknete ich solche bei 120 Grad C., wog die erforderlichen Mengen in einem verschlossenen Röhrchen ab, löste sie in den entsprechenden Quantitäten destillirten Wassers und stellte mir so eine bis zehn Gewichtsprozente Gerbsäure enthaltende Lösung dar. Die Bestimmungen des spec. Gewichts derselben wurden mit einem Pyknometer wiederholt vorgenommen. Die dabei stets eingehaltene Temperatur war 15 Grad C. Auf diese Weise erhielt ich die nachfolgende Tabelle:

Prozente an reiner Gerbsäure.	Spec. Gewicht bei 15 ° C.
1	1,0040
2	1,0080
3	1,0120
4	1,0160
5	1,0201
6	1,0242
7	1,0283
8	1,0325
9	1,0367
10	1,0409

Mit Hülfe derselben kann man jede reine Gerbsäurelösung durch bloße Ermittelung ihres specifischen Gewichtes sofort auf ihren Gehalt prüfen. Um diese Prüfungen bequemer und rascher ausführbar zu machen, ließ ich von Herrn Mechanikus Niemann in Alfeld ein Aräometer verfertigen,

welches die spezifischen Gewichte von 0 bis 1,0409 umfaßt. Die Scala desselben giebt statt der spezifischen Gewichte, die denselben entsprechenden Gerbstoffprozente unmittelbar an. Die zwischen den Prozentmassen befindlichen Zwischenräume sind in je 10 Theile getheilt, so daß man die Zehntelprozente direct ablesen kann. Für den praktischen Gebrauch genügt übrigens schon ein bis 5 pCt. Gerbstoff angebendes, aber in Zehntel eingetheiltes Aräometer. Bei der Anwendung hat man darauf zu achten, daß sich keine Luftbläschen an die Spindel ansetzen, sowie darauf, daß die Temperatur von 15 Grad C. eingehalten wird. Sollte man letztere Bedingung nicht gut einhalten können, so bemerke ich, daß man von je 5 Grad Temperatur-Erhöhung oder Erniedrigung die abgelesene Prozentzahl um ein Zehntel-Prozent erhöhen oder erniedrigen muß.

II. Entfernung der Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung.

Zur Entfernung der Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung bediene ich mich der thierischen Haut. Ein bis zum Gerben vorbereitetes Stück (Blöße) wird so lange mit Wasser ausgewaschen, bis es daran nichts mehr abgiebt, alsdann auf einem Brette ausgespannt, in gelinder Wärme getrocknet; die trockene Haut verwandelt man mit einer rauhen Feile in ein grobes Pulver, welches sich in verschlossenen Gefäßen unverändert aufbewahren läßt Nach meinen Versuchen gebraucht man zur vollständigen Entfernung des Gerbstoffs aus seiner wässerigen Lösung für je 1 Gewichtstheil desselben 4 Gewichtstheile Haut. Kennt man den Gerbstoffgehalt einer Lösung noch nicht, so betrachtet man das spec. Gewicht derselben als von reinem Gerbstoff bedingt, berechnet demgemäß die Hautmenge nach dem obigen Verhältnisse und kann alsdann sicher sein, daß dieselbe zur Gerbstofffällung jedenfalls

ausreicht. Nach dem annähernden Abwägen wird das Hautpulver in Wasser eingeweicht und hierauf in einem leinenen Tuche zwischen den Händen gut ausgepreßt, damit das anhängende Wasser die Lösung später nicht verdünne. — Schüttelt man dies so vorbereitete Hautpulver mit einer hinlänglich verdünnten Gerbstofflösung kurze Zeit, so ist aller Gerbstoff gefällt; eine längere Digestion ist somit, wenn auch nicht nachtheilig, so doch durchaus nicht nöthig.

III. Practische Ausführung der Methode.

Bei der practischen Ausführung der Methode hat man zunächst ins Auge zu fassen, den zu bestimmenden Gerbstoff in eine klare und nicht zu verdünnte Lösung zu bekommen. Rinden u. dgl. kocht man daher im verkleinerten Zustande zunächst mit Wasser aus und erschöpft sie hierauf vollständig in einem Verdrängungsapparate — eingetrocknete Pflanzensäfte reibt man mit Wasser in einer Reibschale ab, filtrirt durch Leinwand und wäscht den Rückstand gut aus. — Die auf die eine oder andere Weise dargestellte Lösung muß gewogen werden, da die Kenntniß ihrer Quantität zur spätern Berechnung des Prozentgehaltes der zu untersuchenden Substanz erforderlich ist. Der einfacheren Rechnung halber bringt man zweckmäßig das Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen und mischt alsdann die Lösung gleichförmig.

Man füllt mit dieser Flüssigkeit den zum Aräometer gehörenden Cylinder an. War derselbe nicht vollständig trocken, so spült man ihn zuvor mit derselben Lösung aus. Nachdem man die Spindel eingesenkt und etwaige Luftbläschen entfernt hat, bringt man das Auge in eine Ebene mit dem untern Rande des Meniskus der Flüssigkeit und liest ab.

Jetzt wiegt man in einem trockenen oder mit der gerb-

säurehaltigen Flüssigkeit ausgespülten Kolben etwas mehr von derselben ab, als man braucht, um den Cylinder des Aräometers zu füllen, setzt die mehrfache Menge des aus dem gefundenen spezifischen Gewichte für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffs an Haut zu, verschließt den Kolben mit einem Kork und schüttelt tüchtig. Die Abwägungen der Haut und der damit auszufällenden Flüssigkeit brauchen nur annähernd zu sein.

Man filtrirt nun die vom Gerbstoff befreite Lösung durch ein leinenes Tuch geradezu in den Cylinder des Aräometers. Ist derselbe nicht ausgetrocknet, so spült man ihn mit den ersten Portionen des Filtrates aus. Nach Einsenkung der Spindel liest man sodann wie oben ab.

War das Aräometer ein solches, wie ich es oben beschrieben habe, d. h. ein Gerbstoffprozent-Aräometer, so bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung; gab dagegen das Aräometer das spec. Gewicht an oder bestimmte man dies mittelst eines Pyknometers, so addirt man zu der Differenz der specifischen Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Prozentgehalt an Gerbstoff in der Tabelle.

Kennt man aber so den Gehalt der Lösung an Gerbstoff in Prozenten, so läßt sich auch sogleich der Gerbstoffgehalt der ihrem Gewichte nach bekannten Gesammtlösung, oder was dasselbe ist, der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz durch die einfachste Berechnung finden.

Vergl. Journal für pract. Chemie von Erdmann.

Titrirmethode zur quantitativen Bestimmung der Gerbsäure.

von

Dr. F. Handtke,
Assistent am academischen Laboratorium zu Tharand.
(Journal für pract. Chemie.)

So leicht und sicher die qualitative Bestimmung der Gerbsäure ist, so schwierig und unsicher ist zur Zeit noch die quantitative Bestimmung derselben. Unter den bekannten Methoden zu diesem Zwecke ist besonders die in neuerer Zeit von Dr. Fleck mitgetheilte als zweckmäßig zu erwähnen, welche sich auf die Fällung der Gerbsäuren durch essigsaures Kupferoxyd gründet. Bevor dem Verfasser diese Methode bekannt wurde, bemühete er sich ebenfalls, ein Verfahren zu ermitteln, um mit möglichster Genauigkeit und Schnelligkeit, namentlich für technische und physiologische Zwecke, die Menge der Gerbsäure in den Gerbmaterialien zu ermitteln, wozu ihm die Zusendung mehrerer Sorten Eichenrinde zur Bestimmung des Werthes derselben Veranlassung gab. Zu diesem Zwecke prüfte er verschiedene Metalloxyde und fand im essigsauren Eisenoxyd, unter gewissen Bedingungen angewendet, ein Mittel, welches dem Bedürfniß vollkommen entspricht.

Eine essigsaure Eisenoxydlösung, wie sie in der Apotheke unter dem Namen Liquor ferri oxydati acetici vorräthig gehalten wird, mit Wasser verdünnt, einer verdünnten Gerbsäurelösung zugesetzt, bewirkt zwar eine Fällung der Gerbsäure, allein das gebildete gerbsaure Eisenoxydoxydul ist so fein, daß es sich lange Zeit in der Flüssigkeit suspendirt erhält und selbst durch Filtriren kein klares Filtrat erhalten werden kann, ein Verhalten, welches auch bei der Anwendung von Eisenchlorid und schwefelsaurem Eisenoxyd wahr-

genommen wurde. Um diesem Uebelstande zu begegnen und eine schnelle Abscheidung zu bewirken, stellte der Verfasser verschiedene Versuche an. Mit der größten Vollständigkeit und Leichtigkeit kann diese Abscheidung bewirkt werden, wenn der Flüssigkeit eine verdünnte Lösung von essigsaurem Natron und etwas freier Essigsäure hinzugefügt wird; die Filtration geschieht sehr rasch und das Filtrat ist vollkommen farblos. Anstatt jedoch die letztgenannte Lösung für sich anzuwenden, fand der Verfasser es für zweckmäßiger und einfacher, sie mit der essigsauren Eisenoxydlösung zu vermischen.

Zur weiteren Prüfung der genannten Mischung fertigte der Verfasser zunächst eine Lösung von 0,5 Grm. reiner Gerbsäure in 100 Cubikcentimeter Wasser, brachte davon 10 Cubikcentim. mit Hülfe einer Pipette in eine Glasschale, fügte noch ebenso viel Wasser hinzu und ließ unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit mit einem Glasstabe, die angegebene Eisenmischung aus einer in $^1/_{10}$ Cubikcentimeter getheilten Buvette tropfenweise zufließen. Es erzeugte sich zuerst eine gleichmäßige, blauschwarz gefärbte Flüssigkeit; bei weiterem Zusatz von Eisenlösung trat ein Punkt ein, wo sich der Niederschlag bildete und, nachdem die Flüssigkeit noch eine kurze Zeit bewegt worden war, am Boden der Schale sich absetzte. Die Bildung des Niederschlags zeigte zugleich das Ende der Operation an, und ist so genau zu beobachten, daß die Anwendung eines Indicators völlig überflüssig ist.

Um sich von der Tauglichkeit der Eisenlösung zur quantitativen Bestimmung zu überzeugen, führte der Verfasser nachfolgenden Versuch aus: Es wurden mehrmals 10,5 und 1 Cubikcentim. Gerbsäurelösung herausgenommen, verdünnt, mit Eisenlösung versetzt und die Anzahl der verbrauchten Cubikcentim. notirt. Vier Versuche mit 10 Cubikcentim. Säurelösung erforderten: 10,9, 10,8, 11,0, 11,0, im Mittel 10,925. Vier Versuche mit 5 Cubikcentim. Säurelösung

erforderten: 5,5, 5,4, 5,6, 5,6 Eisenlösung, im Mittel 5,5. Vier Versuche mit 1 Cubikcentim. Säurelösung erforderten; 1,1, 1,0, 1,2, 1,1 Eisenlösung, im Mittel 1,1. Es wurden ferner vier Mal 0,1 Grm. getrocknete Gerbsäure in Wasser gelöst, in Eisenlösung versetzt, der Niederschlag abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet und geglüht und dann gewogen. Die Menge des erhaltenen Eisenoxyds betrug in jedem einzelnen Versuche: 0,0455, 0,0460, 0,0456, 0,0458 Grm. — Die vorstehenden Resultate zeigen eine solche Uebereinstimmung untereinander, wie man sie von einer Bestimmungsmethode nur erwarten kann. Deßhalb trug der Verfasser kein Bedenken, diese Titrirmethode, welche sich durch ihre Einfachheit und schnelle Ausführbarkeit auszeichnet, zur quantitativen Bestimmung zu benutzen, nachdem er sich ferner durch Versuche überzeugt hatte, daß durch die Gegenwart der freien Essigsäure die Fällung der Gallussäure, aus verdünnten Lösungen, verhindert wird.

Die oben angeführten Data bilden mithin die Grundlage der Titrirmethode des Verfahrens zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterialien, und es ist nur noch nöthig, etwas über die Darstellung der Normalflüssigkeiten, sowie über die Ausführung der Operationen selbst mitzutheilen.

Es sind zwei Flüssigkeiten erforderlich, eine Eisenlösung und eine Gallusgerbsäurelösung, welche man auf folgende Weise erhält:

1) Darstellung der Eisenoxydlösung. Am zweckmäßigsten verwendet man hiezu die in den Apotheken vorräthig gehaltene essigsaure Eisenoxydflüssigkeit von 1,140 bis 1,145 spec. Gewicht; oder eine beliebige Menge Eisenchloridlösung wird mit Aetzammoniak versetzt, der Niederschlag vollständig ausgewaschen, auf eine dichte Leinwand gebracht, und durch allmäliges Pressen das Wasser so viel als möglich zu entfernen gesucht. Das noch feuchte Eisenoxydhydrat bringt

man hierauf in eine Flasche, übergießt es mit so vielem Essig, daß nach öfterem Umschütteln nur noch ein kleiner Theil Eisenoxyd ungelöst bleibt. Die erhaltene Lösung bringt man durch Zusatz von Wasser auf das oben angegebene specifische Gewicht. Von dieser Flüssigkeit wiegt man 16 Grm. ab, fügt 8 Grm. concentrirte Essigsäure hinzu und verdünnt mit soviel Wasser, daß das Ganze 1 Liter beträgt; in dieser Mischung löst man alsdann 16 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron auf. Hierbei muß bemerkt werden, daß man, um ein haltbares Product zu erzielen, besonders auf das angegebene specifische Gewicht der essigsauren Eisenoxydflüssigkeit zu achten hat. Ferner ist die Gegenwart freier Essigsäure auch deshalb nothwendig, weil sie die Zersetzung verhindert. Eine solche saure Lösung läßt sich mehrere Monate hindurch aufbewahren, ohne irgend eine Trübung zu erleiden, dieselbe tritt aber sehr bald ein, wenn eine Lösung ohne Essigsäure hingestellt wird.

2) Darstellung der Gallus-Gerbsäurelösung. Die käufliche Gallusgerbsäure giebt beim Auflösen in Wasser keine klare Flüssigkeit, sondern ist durch fein vertheilte Harz- und Fettheile trübe, welche sich auch durch Filtriren davon nicht trennen lassen. Um eine harz- und fettfreie Gerbsäure zu erhalten, löste der Verfasser die käufliche in wasserhaltigem Aether, trennte die ätherische Flüssigkeit von der unteren wasserhaltigen, übergoß letztere mit Wasser, filtrirte die Lösung, dampfte sie im Wasserbade ab und trocknete den Rückstand bei 100° C. vollständig aus. Die so gereinigte Gerbsäure giebt eine ganz klare Lösung. Von der gereinigten und getrockneten Gerbsäure werden 0,5 Grm. abgewogen und in 100 Cubikcentim. Wasser gelöst, mithin erhält jeder Cubikcentim. 0,005 chemisch reine Gerbsäure.

Nach dieser Normalgerbsäurelösung stellt man den Titer der vorigen Eisenlösungen in folgender Weise: 5 Cubikcen-

tim. Gerbsäurelösung werden mittelst einer Pipette in ein Glasgefäß gebracht, welches sich auf einer weißen Unterlage befindet, dann läßt man tropfenweise aus einer in $^1/_{10}$ Cubikcent. getheilten Buvette, unter fortwährendem Bewegen der Flüssigkeit, die Eisenlösung hinzufließen, was so lange fortgesetzt wird, bis sich eben der Niederschlag zu bilden anfängt; bewegt die Flüssigkeit etwas stärker, wodurch die Abscheidung befördert wird, und die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit wird vollkommen hell erscheinen. Zur Controle ist es nöthig diese Prüfung mehrmals auszuführen. Bei einer solchen Titerstellung wurden von 5 Cubikcentim. Gerbsäurelösung bei viermaliger Wiederholung erfordert 5,5, 5,4, 5,6, 5,5 Eisenlösung, im Mittel 5,5 Cbkc. Da nun 5 Cubikcentimeter dieser Normalgerbsäurelösung 0,025 Grm. reine Gerbsäure enthalten, so entspricht jeder einzelne Cubikcentim. Eisenlösung $^{0,025}/_{5,5}$ = 0,004546 Grm. Gerbsäure.

Mithin ist nur nöthig, die verbrauchte Anzahl Cubikcentim. Eisenlösung mit der Menge Gerbsäure zu multipliciren, welche bei der Titerstellung für 1 Cubikcentim. gefunden worden ist; in dem angeführten Falle demnach mit 0,004546, was dann leicht in Prozenten überzuführen ist.

Will man den Gerbstoff in irgend einem Gerbmaterial bestimmen, so wiegt man von der bei 100° C. getrockneten und gepulverten Substanz, wenn sie sehr gerbstoffreich ist, 1 Grm., von einer weniger reichen 2 bis 3 Grm. ab, kocht sie mehrmals mit Wasser aus, bringt die filtrirte Flüssigkeit auf 120 bis 150 Cubikcentim. und verwendet davon 5 bis 10 Cubikcentim. zur Prüfung. Es ist auch hier wiederum zweckmäßig, die Prüfung mehrmals zu wiederholen und aus erhaltenen Resultaten das Mittel zu nehmen.

Enthält die Substanz zugleich Gallussäure, so wird die Flüssigkeit, aus den oben angeführten Gründen, nicht vollkommen klar; immerhin läßt sich aber die Fällung der Gerb-

säure deutlich beobachten. Bei der Prüfung dieser Lösung gegen andere Gerbsäuren wurde der Verfasser leider in seiner Hoffnung, sie für alle gerbsäurehaltigen Substanzen benutzen zu können, einigermaßen getäuscht. So verhalten sich die Gerbsäuren der meisten Blätter und Blumenblätter, der Rharbarberwurzel, der Farrnkräuter, des Caffees, negativ. Es entstehen zwar die charakteristischen Färbungen, aber keine Fällungen. Wol aber erhielt der Verfasser die besten Resultate mit denjenigen Gerbsäuren, welche sich in den bekannten Gerbmaterialien vorfinden.

Wenn auch die Methode keineswegs eine ganz vollkommene zu nennen ist, so glaubt der Verfasser doch, dieselbe wegen ihrer leichten und schnellen Ausführbarkeit zur technischen Benutzung empfehlen zu können.

Beitrag zur volumetrischen Bestimmung der Gerbsäure und Gallusäure

von

Moritz Mittenzwey in Zwickau.

(Erdmann's Journal für practische Chemie 1864 Bd. 91.)

Die bekannte Eigenschaft der Gerbsäure und ihrer Verwandten, in alkalischen Lösungen den Sauerstoff der Luft zu verschlucken, giebt ein vortreffliches Mittel zur Bestimmung zur Hand.

Die Einfachheit des Apparates und das Verfahren mögen dasselbe namentlich der technischen Analyse empfehlen.

Die Luft in der beiläufig 1½ Liter fassenden Flasche communicirt mit der Atmosphäre durch eine gebogene Glasröhre, welche letztere sich bis auf 1—1½ Millimeter verengt. Die Verbindung derselben durch ein mäßig langes Kautschuk-

rohr mit dem Quetschhahn versehen dient zum Verschluß. Mit einem Kork oder besser Kautschukstopfer kann man die Röhrenverbindung zur Füllung und Entleerung der Flasche herausnehmen.

Vor der Ausführung einer Analyse ist es unbedingt erforderlich, daß die Luft in der Flasche vollständig erneuert und die Temperatur aller in Betracht kommenden Flüssigkeiten genau die des Arbeitslokals sei. Wenn die absorbirende Lauge (150—250 Cubikcentimeter) in der Flasche selbst vorbereitet ist, verschließt man fest, öffnet den Quetschhahn einige Augenblicke, um die eingeschlossene Luft unter den Druck der äußern Atmosphäre zu setzen und beschleunigt durch heftiges Schütteln die Verschluckung des Sauerstoffs, wobei man durch Umlegen eines Tuches um die Flasche jede Temperaturerhöhung durch die Handwärme vermeidet. Aus einem mit Wasser gefüllten und gewogenen Becherglase läßt man nach jedesmaligem Schütteln Wasser zufließen, indem man Sorge trägt, daß beide Flüssigkeiten im gleichen Niveau stehen. Steigt nach fortgesetztem Schütteln aus dem Becherglase nichts mehr nach der Flasche, so ist der Versuch beendigt und die Gewichtsdifferenz in Grammen der ersten und letzten Wägung des Becherglases giebt direct das Volumen des verschluckten Sauerstoffs in Cubikcentimetern, welches nach Bedürfniß auf Gewicht bei 0 Gr. und 760 Millimeter Druck reducirt wird. Eine noch für 0,2 Gramm empfindliche Waage reicht für die Wasserwägungen vollkommen aus.

I. Gerbsäure und Gallussäure. In die Flasche kommen beiläufig 200 Cubikcentimeter einer Kali- oder Natronlauge von 3 bis 5 Prozent, man läßt dann 1000 Gramm Gerb- oder Gallussäure, in Papier lose gewickelt, hineinfallen und verfährt wie oben beschrieben. Diese Verschluckung findet anfangs äußerst rapide statt, hört aber bei Gallussäure in

kurzer Zeit ganz auf, während Gerbsäure etwas mehr Zeit verlangt.

1000 Gramm Gerbsäure absorbiren dieselbe Menge Sauerstoff als 0,700 Gramm Gallussäure, nämlich 175 Cubikcentimeter bei 20 Gr. C.

Zu bemerken ist hierbei, daß die größte Abweichung vom Mittel aus 12 Versuchen für die Gerbsäure 2 Cubikcentimeter und für die Gallussäure 1,2 Cubikcentimeter betrug. Man kann mit Leichtigkeit 6—10 Versuche gleichzeitig ausführen, und beobachtet man dabei für alle Flaschen ein gleiches Verfahren, so läßt sich die Sicherheit jeder Bestimmung noch vergrößern, namentlich schüttle man vor dem jedesmaligen Zufließenlassen des Wassers alle Flaschen eine bestimmte gleich lange Zeit, etwa 60 oder 120 Secunden ununterbrochen, ferner verwende man immer eine Lauge von nahezu demselben Gehalte (eine Natronlauge von 2—3 Prozent Natron oder eine Kalilauge von 3—5 Proz. Kali). Versuche haben ergeben, daß für sehr starke Laugen die Resultate absolut unbrauchbar werden. So absorbirten 1000 Gramm Gerbsäure in 200 Cubikcentimeter einer Kalilauge von 35 Prozent Kali nach dem heftigsten und nachhaltigsten Schütteln nicht mehr als 22 Cubikcentimeter Sauerstoff. Ein so unerwartetes Resultat regte zu weiteren Versuchen in diesem Sinne an. Es ist kaum nöthig, noch darauf aufmerksam zu machen, daß die Capacität der Flaschen dem zur Wirkung kommenden Sauerstoff proportional sein muß.

Wie schon bemerkt, verschluckt die Gallussäure den Sauerstoff mit bedeutend größerer Heftigkeit, als die Gerbsäure es thut. 1000 Grm. Gerbsäure absorbirten nach 60 Secunden langem Schütteln im Mittel 23,4 Cubikcentimeter, während 0,700 Gramm Gallussäure in derselben Zeit im Mittel 71 Cubikcentimeter Sauerstoff verschluckten. Und

doch binden beide Mengen nach vollständiger Absorption ein und dasselbe Volumen (175 Cubikcentimeter).

Es liegt hierin ein Fingerzeig, ein Gemisch beider Säuren auf den ungefähren Gehalt an beiden zu untersuchen. Man habe z. B. für 2 Gramm einer Substanz gefunden, daß 140 Cubikcentimeter überhaupt gebunden worden sind, so entsprechen dieselben einem Gehalte von $\frac{140}{175} = 0{,}800$ Gramm Gerbsäure oder von $\frac{140}{175}\,0{,}7 = 0{,}560$ Gramm Gallussäure. Zu einem zweiten entscheidenden Versuche wägt man nun so viel Substanz ab, daß dieselbe genau 175 Cubikcentimeter binden würde, in diesem Falle also $2 . \frac{175}{140} = 2{,}500$ Gramm, und schüttle 60 Sekunden lang heftig. Gesetzt, man fände nach dieser Zeit 40 Cubikcentimeter absorbirt, so liegt hierin ein entschiedener Beweis von dem Vorhandensein beider Säuren und man kann selbst einen Schluß auf das ungefähre Verhältniß wagen. Hätte man für verschiedene verschluckungsäquivalente Gemische beider Säuren genaue Zahlen auf eine gewisse Zeit des Schüttelns, etwa 120 Secunden (nach einigen Versuchen ist für diese Dauer der Unterschied noch viel eclatanter), so wären wohl auch positiv brauchbare Resultate zu erwarten. Gleichviel und gleich starke Laugen, sowie Flaschen von gleicher Capacität und Form sind selbstverständlich Prämissen. Die Sache selbst soll damit nur angedeutet sein, da sie dem Analytiker großen Spielraum läßt.

Folgende für 60 Secunden gültige und das Mittel aus drei Versuchen repräsentirende Zahlen (die Flaschen faßten 1,4 Liter) lassen eine innere Uebereinstimmung nicht vermissen.

1,000 Gramm Gerbsäure 0,000 „ Gallussäure	}	brauchten	23,4 Cubikcent.
0,900 „ Gerbsäure 0,070 „ Gallussäure	}	„	27,5 „

0,700 Gramm Gerbsäure 0,210 „ Gallussäure	}	brauchten	38,0	Cubikcent.
0,570 „ Gerbsäure 0,300 „ Gallussäure	}	„	44,0	„
0,300 „ Gerbsäure 0,490 „ Gallussäure	}	„	57,0	„
0,200 „ Gerbsäure 0,560 „ Gallussäure	}	„	61,0	„
0,000 „ Gerbsäure 0,700 „ Gallussäure	}	„	71,0	„

Ein etwas umständlicheres, doch absolut scharfes Verfahren ist das folgende:

Das Gemisch wird in einem angemessenen Volumen Wasser gelöst, die Gerbsäure durch eine hinreichende Menge Thierhaut oder Blase ausgefällt, bis Leimlösung nicht mehr trübt und ein bekanntes Volumen der nur noch gallussauren Lösung in der Absorptionsflasche untersucht, wodurch sich die Gallussäure bestimmt. Da man die Gesammtmenge beider Säuren durch einen zweiten Versuch mit der Substanz selbst leicht ermitteln kann, so sind nunmehr alle Data zur Berechnung gewonnen. Die Gerbsäure läßt sich noch kontrolliren durch einen Versuch, den man mit der gegerbten Haut vornimmt, nachdem sie einige Zeit zur Entfernung der mechanisch beigemengten Gallussäure in warmem Wasser gelegen hat.

Behufs Gehaltsermittelung an Gerbstoff in Leder, Galläpfeln, Sumach, Rinden u. s. w. verfährt man in ähnlicher oder gleicher Weise, wie es für das reine Tannin gezeigt wurde. Ist der ungefähre Gehalt nicht etwa schon bekannt, so ist es vortheilhaft einen Vorversuch mit nicht zuviel Substanz anzustellen und hieraus diejenige Menge zu berechnen, welche beiläufig 175 Cubikcentimeter Sauerstoff bindet. Macht man nun noch einen Parallelversuch mit 1 Gramm Tannin,

so verräth sich die Gegenwart der Gallussäure sofort nach 120 Secunden langem Schütteln, auch fallen bei Berechnung der Analyse die Correctionen für Temperatur- und Barometerstand weg. In nur einigermaßen geübten Händen genügt diese Methode, wie eine große Anzahl verschiedener und vergleichender Versuche zeigte, allen Ansprüchen an analytische Schärfe. Ob die Verschluckungs-Capacität aller sogenannten Gerbsäuren mit derjenigen der Eichengerbsäure identisch ist, bleibt noch eine offene Frage, deren Beantwortung auch für die Theorie dieser merkwürdigen Verbindung von Bedeutung werden kann.

Leder (4—7 Geamm) wird in Form möglichst dünner Schnitze vorher mit etwa 200 Cubikcentimeter warmen Wassers digerirt, abkühlen gelassen und mit Wasser in die Flasche gebracht, in welche man noch 7 bis 10 Gramm Kalistängelchen, mit Papier umwickelt, fallen läßt und nun mit Schütteln beginnt.

Sumach, Rinden u. dgl. behandelt man ebenso, oder bereitet vorher einen heiß filtrirten wässerigen Auszug. Hierbei bemerkt man immer, daß, je nachdem man den Auszug für sich oder mit der Substanz analysirt, die Resultate differiren und zwar im letzteren Falle höher ausfallen. So berechnete sich für einen lufttrockenen Sumach ein Gehalt von 16,36 Prozent und 19,2 Prozent Gerbstoff.

Es scheint demnach, wie auch von anderer Seite bemerkt worden ist, daß ein Theil des Gerbstoffs fester gebunden ist und der lösenden Einwirkung des Wassers widersteht.

Galläpfel, Katechu u. s. w. werden in gepulvertem Zustande genau wie reine Gerbsäure behandelt.

Ueber die volumetrische Bestimmung der Gerbsäure vermittels Brechweinstein

von

Gerland.

Der Verfasser hat gefunden, daß eine mit Salmiak versetzte Lösung von Brechweinstein (weinsaures Antimonoxyd-Kali) die Gerbsäure vollständig ausfällt, und er empfiehlt diese Reaction zur volumetrischen Bestimmung derselben. Löst man zu dem Ende 2,611 Grm. bei 100° C. getrockneten Brechweinsteins in 1 Liter Wasser, so fällt jeder Cubikcentimeter dieser Lösung 0,005 Grm. Gerbsäure aus. 1 Aequivalent wasserfreier Brechweinstein erfordert 3 Aequ. Gerbsäure zur Bildung von 1 Aequ. gerbsaurem Antimonoxyd. Die Brechweinsteinlösung für sich allein bringt keine Reaction in einer Gerbsäurelösung hervor; sobald man aber zu letzterer Salmiak hinzusetzt, fällt das gerbsaure Antimonoxyd als dicker, geronnener Niederschlag sofort aus und setzt sich rasch zu Boden, so daß die überstehende Flüssigkeit sehr klar erscheint. Es läßt sich dann leicht wahrnehmen, ob ein weiterer Zusatz von Brechweinsteinlösung noch eine Fällung bewirkt. Bei genauer Ausführung enthält die überstehende Flüssigkeit weder Antimon noch Gerbsäure. Weder die Gallussäure, noch die Farbstoffe, noch die anderen Substanzen, welche durch Wasser aus den Gerbmaterialien ausgezogen werden, stören die Reaction.

Polyt. Centr.-Bl.

Ueber die quantitative Bestimmung der Gerbsäure und Gallussäure in den Gerbmaterialien

von

Dr. Hugo Fleck,
Assessor an der Königlich polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Academie in Dresden.

Bei Feststellung einer Methode für die quantitative Bestimmung der Gerbsäure und Gallussäure stellen sich dem Chemiker eine solche Menge von Schwierigkeiten entgegen, daß er auf jede Popularität um so lieber Verzicht leistet, als er sich nach Beendigung seiner Arbeit sagen muß, daß die ihm zur Verfügung stehenden theoretischen Unterlagen eine allseitige Beantwortung der im Verlauf derselben auftauchenden Fragen für jetzt unmöglich machen.

Der erste Versuch, über die Wirkungsweise der Gerbmaterialien in den verschiedenen Zweigen der Gerberei klares Licht zu verbreiten, in so geistvoller Weise von Herrn Professor Knapp in neuester Zeit angestellt und zur Oeffentlichkeit gebracht, vermochte es noch nicht, die Wirkungsweise der Gerbsäure genügend zu erörtern.

Die organische Chemie giebt uns über die verschiedenen Arten der letzteren ein so verworrenes Bild, daß eigentlich nur die eine derselben, das Tannin, als genauer studirt betrachtet werden kann, während alle anderen mehr oder weniger der chemischen terra incognita anheimfallen. Die in der gewerblichen Praxis verwendeten Gerbmaterialien enthalten jedenfalls in ihrer Zusammensetzung ähnliche, aber noch in keiner Weise genau bekannte organische Verbindungen, welche als Gerbstoff wirksam sind. Rechnet man zu diesen Umständen noch den, daß die Gerbsäuren selbst so locker gruppirte organische Körper sind, daß ihre Handhabung, Isolirung und Bestimmung sehr häufig theilweise nur auf Kosten ihrer

Existenz zu ermöglichen ist, so glaube ich mich mit der Eröffnung des Folgenden einer nachsichtsvollen Beurtheilung von Seiten der Fachmänner um so mehr zu vergewissern, als ich mich der Ueberzeugung hingebe, die Bestimmungsweise der Gerbstoffe und der Gallussäure einen Schritt dem Ziele näher geführt zu haben.

Als Ausgangspunkt meiner Versuche studirte ich zunächst das Verhalten des Tannins und der Gallussäure den essigsauren Metalloxyden gegenüber.

Der Bleizucker bildet mit beiden Säuren Niederschläge, welche je nach Reinheit der Flüssigkeiten, in denen sie entstehen, mehr oder geringer farblos sind; aus Loheabkochungen z. B. schlägt sich das Bleisalz gelbroth gefärbt nieder und scheidet den größten Theil des Farbstoffes ab, wodurch das essigsaure Bleioxyd an und für sich schon zu Gerbstoffbestimmungen in Gerbmaterialien untauglich wird; ebenso verhält sich Leimlösung, mit oder ohne Alaunlösung, so daß, da sich zugleich genaue quantitative Verhältnisse zwischen Gerbsäure und Leim oder Leimlösung nicht erörtern lassen und durch den Mangel genügender Merkmale bei Anwendung dieser Reagentien im maßanalytischen Prüfungsverfahren, sie für letzteres nicht brauchbar erscheinen, — von der Anwendung des Bleizuckers oder Leims zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes in Gerbmaterialien von vornherein abgesehen werden mußte.

Neutrales essigsaures Kupferoxyd (krystallisirter Grünspan) giebt mit Tannin hellbraune, mit Gallussäure chocoladenbraune Niederschläge, welche, wenn sie in Lohe, Divi-divi, chinesischen Galläpfelabkochungen erzeugt wurden, ein gelbbraunes Filtrat lieferten, aus welchem dann Bleizuckerlösung noch allen Farbstoff abschied. Das gerbsaure Kupferoxyd schlägt sich wie das gallussaure, aus kochenden Flüssigkeiten leicht und vollständig nieder, läßt sich durch Filtriren

gut absondern, und die Filtrate liefern weder mit Leim, noch mit Eisenlösung Niederschläge, so daß also

„Gerb- und Gallussäure vollständig durch neutrales essigsaures Kupferoxyd abgeschieden wird. Uebergießt man den aus Tanninlösung erzeugten Kupferniederschlag auf dem Filtrum mit einer Auflösung von anderthalbfach kohlensaurem Ammoniak (Ammonium carbonicum), so fließt letzteres unverändert durch und es wird nichts gelöst, wogegen gallussaures Kupferoxyd durch die Lösung dieses Salzes augenblicklich gelöst und als braungrüne Flüssigkeit hinweggeführt wird."

Durch wiederholte Darstellung gemischter Niederschläge von gerbsaurem und gallussaurem Kupferoxyd und Behandlung desselben mit kohlensaurem Ammoniak wurde jederzeit das gallussaure Kupferoxyd gelöst, während das gerbsaure Salz nach dem Auswaschen mit kochendem Wasser ungelöst zurückblieb.

Ein als Katechugerbsäure aufbewahrtes hellrothes Pulver, in Wasser gelöst, lieferte mit essigsaurer Kupferlösung einen dunkelbraunen Niederschlag, welcher, mit kohlensaurem Ammoniak behandelt, zum Theil als braungrüne Flüssigkeit (vielleicht Katechusäure) verschwand, während ein hellbrauner Niederschlag (jedenfalls katechugerbsaures Kupferoxyd) ungelöst zurückblieb.

Die Gleichmäßigkeit, mit welcher diese Erscheinungen bei jedesmaliger Wiederholung der Versuche auftraten, berechtigte zu der Hoffnung, das krystallisirte essigsaure Kupferoxyd zur Bestimmung der Gerb- und Gallussäure verwenden und zur Bestimmung des Handelswerthes der Gerbmaterialien empfehlen zu können.

Ließe sich an die hierbei auftretenden Resultate gleichzeitig das allerdings noch in weitem Felde schlummernde

Gesetz knüpfen, daß die an das Kupferoxyd gebundenen Gerbsäuremengen aus verschiedenen Gerbmaterialien ihrem Gerbvermögen äquivalent wären, so würde mit Anwendung des Kupfers als Bestimmungsmittel die technische Frage als gelöst zu betrachten sein.

Die Bestimmung des Verhältnisses zwischen Kupfer- und Gerbsäure einerseits und Kupfer- und Gallussäure andererseits wurde durch direkte Wägung und auf dem Wege der Maßanalyse gleichzeitig, und bei letzterer das von Carl Mohr angegebene Bestimmungsverfahren des Kupfers mittelst Cyankaliumlösung, jedoch in unveränderter und, wie mich dünkt, sicherer Weise ausgeführt. Dadurch war ich in den Stand gesetzt, die eine Methode durch die andere zu controliren und mich so von dem Werthe des ganzen Verfahrens zu überzeugen.

Vorerst wurden 500 Gramm krystallisirter Grünspan mit 2 Liter kochendem Wasser behandelt, filtrirt und krystallisirt. Die erhaltenen dunkelgrünen, durchsichtigen Krystalle wurden noch feucht in ein Gefäß gebracht und von ihnen zur Darstellung der Maßflüssigkeit ungefähr 40 Gramm auf 1 Liter Lösung verwendet. Die Gehaltsbestimmung dieser Kupferlösung wurde zuerst genau nach C. Mohr's Verfahren durch Uebersättigung mit Aetzammoniak und Titrirung mit Cyankaliumlösung bis zur Entfernung ausgeführt, bei welcher Operation sich jedoch so erhebliche Differenzen ergaben, daß es, wollte ich überhaupt bei der Gerbstoffprüfung der Gerbmaterialien davon Gebrauch machen, einige Abänderungen erfahren mußte. Zunächst erschien mir der Uebergang der lasurblauen Flüssigkeit in farblose nicht genügend markirt, und zweitens je nach der Menge des zur Uebersättigung verwendeten Ammoniaks, nicht gleichmäßig auftretend. Da die Anwendung ätzender Alkalien bei gerbstoffhaltigen Flüssigkeiten überhaupt unstatthaft ist, so bediente ich mich zur Dar-

stellung der blauen Ammoniakkupferlösung des anderthalbfachkohlensauren Ammoniaks, welches ich unter Erwärmung der abgemessenen Kupferlösung auf 50—60° C. so lange tropfenweise zusetzte, bis nach dem Verschwinden des anfangs entstehenden blauen Niederschlages die Flüssigkeit vollkommen durchsichtig lasurblau erschien, und schaltete nun noch einen Indicator ein, der mich in den Stand setzte, die Beendigung der durch Cyankaliumlösung erzeugten Reaction genauer zu erkennen. Als Indicator dienten mir 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung (50 Gramm Ferrocyankalium auf 1 Liter Lösung). Diese 2 Tropfen bringen momentan in der kohlensauren Ammoniakkupferlösung keine Farbenveränderung hervor, setzt man aber Cyankaliumlösung zu, so stellt sich nach dem Verschwinden der blauen Farbe die rothe des Ferrocyankupfers ein, welche durch Zusatz noch eines Tropfens Cyankaliumlösung plötzlich verschwindet und die Lösung durchsichtig und farblos erscheinen läßt.

Mit Hülfe dieses Indicators und des kohlensauren Ammoniaks sind die Kupferbestimmungen höchst zuverlässig, so daß mit Hülfe dieser Methode nun die Kupfermengen bestimmt werden konnten, welche in den mit Gerb- und Gallussäure erzeugten Niederschlägen enthalten waren, unter gleichzeitiger Controlirung mit der Waage.

A. Untersuchung des Gerbsäure-Niederschlages.

Es wurde zunächst, nach der unten ausführlicher entwickelten Weise, eine Lösung von essigsaurem Kupferoxyd und von Cyankalium dargestellt, beide Flüssigkeiten auf ihren Gehalt geprüft und mit Hülfe derselben die folgenden Bestimmungen ausgeführt.

100 Cubikcentimeter Grünspanlösung enthalten 1,0838 Gramm Kupfer; ferner 100 Cubikcentimeter Cyankaliumlösung entsprechen 0,64516 Gramm Kupfer; ferner wurden

sechsmal 0,1 Gramm Tannin (bei + 105° C. getrocknet) abgewogen, in je 20 Cubikcentimeter ausgekochtem destillirtem Wasser gelöst, zu jeder dieser Auflösungen 10 Cubikcentimeter Grünspanlösung = 0,10838 Gramm Cu zugesetzt, die Flüssigkeiten mit dem sich bildenden hellbraunen Niederschlage gekocht, filtrirt und letzterer auf dem Filter mit kochendem Wasser ausgewaschen und getrocknet.

Während dieser dann geglüht und durch vorsichtige Oxydation mit Salpetersäure in Kupferoxyd verwandelt wurde, wurde das grüne, überschüssige Grünspanlösung haltende Filtrat unter Erwärmung vorsichtig bis zum völligen Verschwinden der bläulichen Trübung mit kohlensaurer Ammoniaklösung versetzt, sodann 2 Tropfen von obiger Blutlaugensalzlösung als Indicator zugethan und nun so lange von der Cyankaliumlösung aus der Bürette zufließen gelassen, bis nach dem Verschwinden der lasurblauen Farbe die helle Röthung des Ferrocyankupfers eintrat und nach dem letzten Tropfen Cyankaliumlösung verschwand.

Durch Wägung wurde im geglühten Niederschlag gefunden:

1. 0,072 Gramm Cu O = 0,0372 Gramm Cu
2. 0,070 „ „ = 0,0560 „ „
3. 0,072 „ „ = 0,0572 „ „
4. 0,069 „ „ = 0,0552 „ „
5. 0,073 „ „ = 0,0584 „ „
6. 0,072 „ „ = 0,0572 „ „

Im Filtrat wurde gefunden mittels Cyankaliumlösung:

1. 7,9 Cubikcentim. = 0,05096 Gramm Cu
2. 8,1 „ = 0,05296 „ „
3. 8,0 „ = 0,05161 „ „
4. 8,2 „ = 0,05290 „ „
5. 7,7 „ = 0,04967 „ „
6. 8,0 „ = 0,05161 „ „

Summirt man die im Niederschlage durch Wägung und im Filtrat durch Titrirung bestimmten Kupfermengen, so resultirt für

1. 0,10816 Gramm Cu
2. 0,10869 „ „
3. 0,10881 „ „
4. 0,10810 „ „
5. 0,10807 „ „
6. 0,10881 „ „

Diese sehr nahe übereinstimmenden Zahlen beweisen zunächst, daß die Kupfermenge, welche durch eine bestimmte Quantität Tannin beansprucht und im Niederschlag gewonnen wird, eine constante ist, und daß es möglich ist, durch Titrirung nach der angegebenen Weise aus dem Filtrat des gerbsauren Kupferoxyd-Niederschlages den Gehalt des ersteren an Gerbsäure zu bestimmen, sobald man die im Filtrate gefundenen Kupferquantitäten b von der Gesammtmenge des zum Versuch in Form von Grünspanlösung verwendeten Kupfers a abzieht und die Differenz d auf Gerbstoff berechnet.

Führt man dies mit den obigen 6 Versuchen aus, indem man die aus der verwendeten Cyankaliumlösung berechnete Kupfermenge des Filtrates b von dem in Cubikcentimetern Grünspanlösung enthaltenen Kupfer a (= 0,10838 Gramm) abzieht, so bleibt

	A.	B.	D.
1.	0,10838 Gr. Cu	0,05096 Gr. Cu	= 0,05742 Gr. Cu
2.	0,10838 „ „	0,05296 „ „	= 0,05569 „ „
3.	0,10838 „ „	0,05161 „ „	= 0,05677 „ „
4.	0,10838 „ „	0,05290 „ „	= 0,05548 „ „
5.	0,10838 „ „	0,04967 „ „	= 0,05871 „ „
6.	0,10838 „ „	0,05161 „ „	= 0,05677 „ „

Daraus berechnet sich die durch Decigramm Tannin gefällte Kupfermenge im Mittel = 0,05680 Gramm Cu. Als Minderwerth der directen Bestimmungen durch Glühen und Wiegen des erhaltenen Niederschlages resultirt 0,05616 Gr. Cu. Zur Bestimmung des Tanningehaltes in den Gerbmaterialien wurde auf Grund dieser Resultate angenommen, daß 1 Gramm Tannin 0,568 Gramm Cu, oder bei Untersuchung der Gerbmaterialien in einem Gramm der letzteren 0,00568 Gr. Cu = 1 % Tannin entsprechen.

B. Untersuchung des Gallussäure-Niederschlages.

Auch hier wurden zur Bestimmung der an Gallussäure gebundenen Kupferquantitäten sechsmal ein Decigramm Gallussäure (bei 105° C. getrocknet) abgewogen, in 20 Cubikcentimeter Wasser gelöst und 10 Cubikcentimeter Grünspanlösung = 0,10838 Gramm Cu zugesetzt, die Flüssigkeit dann gekocht und mit kochendem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag des gallussauren Kupferoxyds ist dunkelbraun und sehr voluminös und läßt sich nur mittels kochendem Wasser schnell und völlig auswaschen, sonst hält er sehr hartnäckig Kupferlösung zurück, welche dann nicht unerhebliche Differenzen in den Resultaten hervorruft. Aus diesem Grunde mußten diese Bestimmungen öfter wiederholt werden, ehe glaubwürdige Resultate erfolgten; die letztern sechs derselben, wie sie unter Beibehaltung des obigen Titrirverfahrens sich herausstellten, sind in Folgendem zusammengestellt.

Niederschlag von gallussaurem Kupferoxyd, geglüht und gewogen:

1.	0,107	Gramm	Cu	= 0,0856	Gramm	Cu
2.	0,112	„	„	= 0,0896	„	„
3.	0,110	„	„	= 0,0880	„	„
4.	0,108	„	„	= 0,0864	„	„

5. 0,109 Gramm Cu = 0,0872 Gramm Cu
6. 0,107 „ „ = 0,0856 „ „

Filtrat, titrirt mit Cyankaliumlösung:

1. 3,3 Cubikcentim. = 0,02129 Gramm Cu
2. 3,0 „ = 0,01931 „ „
3. 3,1 „ = 0,01999 „ „
4. 3,1 „ = 0,01999 „ „
5. 3,2 „ = 0,02064 „ „
6. 3,3 „ = 0,02129 „ „

Summirt man wie oben die im Niederschlag durch Wägung, im Filtrat durch Titrirung gefundenen Kupfermengen, so resultirt:

1. 0,10689 Gramm Cu
2. 0,10891 „ „
3. 0,10799 „ „
4. 0,10639 „ „
5. 0,10784 „ „
6. 0,10689 „ „

Zieht man ferner von der in 10 Cubikcentimeter Kupferlösung enthaltenen Kupfermenge a die in dem Filtrat durch Cyankalium gefundene b ab, so bleibt:

	A		B		D	
1.	0,10838	Gr. Cu	0,02129	Gr. Cu	= 0,08709	Gr. Cu
2.	0,10838	„ „	0,01931	„ „	= 0,08907	„ „
3.	0,10838	„ „	0,01999	„ „	= 0,08839	„ „
4.	0,10838	„ „	0,01999	„ „	= 0,08839	„ „
5.	0,10838	„ „	0,02064	„ „	= 0,08774	„ „
6.	0,10838	„ „	0,02129	„ „	= 0,08709	„ „

Als Mittelwerth von D resultirt 0,08796 Gramm Cu, und als Mittelwerth des gewogenen Kupfers 0,08706 Gr. Cu. Bei Bestimmung des Gallussäure-Gehaltes der Gerbmaterialien würden demnach 0,0875 Gramm Cu einem Decigramm Gallussäure entsprechen, so daß bei Untersuchung

von 1 Gramm Gerbmaterial 0,00875 Gramm Cu 1% Gallussäure anzeigen.

C. Bestimmung der Gerbsäure und Gallussäure nebeneinander.

Die von mir beobachtete obenerwähnte Eigenschaft des gallussauren Kupferoxyds, durch anderthalbfach kohlensaures Ammoniak gelöst zu werden, welche dem gerbsauren Kupferoxyd nicht zukommt, benutzte ich zur Trennung und Bestimmung beider Säuren, sobald sie sich in Mischung befinden. Es wurde 1 Gramm getrocknetes Tannin und 1 Gramm getrocknete Gallussäure, jedes für sich mit destillirtem Wasser gelöst, und jede der Lösungen auf 100 Cubikcentimeter gebracht.

Aus diesen Lösungen wurden folgende Mischungen, jede zweimal, dargestellt:

I.

10 Cubikcentim. Tanninlösung = 0,10 Gramm Tannin.
1 „ Gallussäurelös. = 0,01 „ Gallussäure.

II.

10 Cubikcentim. Tanninlösung = 0,10 Gramm Tannin.
5 „ Gallussäurelös. = 0,05 „ Gallussäure.

III.

10 Cubikcentim. Tanninlösung = 0,10 Gramm Tannin.
10 „ Gallussäurelös. = 0,10 „ Gallussäure.

Untersuchung von Mischung I.

Zu jeder der beiden gleichhaltigen Mischungen wurden 20 Cubikcentimeter essigsaure Kupferoxydlösung (= 0,21676 Gr. Cu) zugesetzt und die Flüssigkeit gekocht. Die eine dieser gekochten Flüssigkeiten = a wurde schnell filtrirt und mit kochendem Wasser ausgewaschen; der Niederschlag enthielt das Gemisch von gerbsaurem und gallussaurem Kupferoxyd;

das Filtrat α wurde mit kohlensaurem Ammoniak vorsichtig bis zum Verschwinden des blauen Kupferniederschlages versetzt, 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung zugesetzt und mit Cyankaliumlösung von obigem Gehalte titrirt, behufs der Bestimmung des durch beide Säuren nicht gefällten, im Filtrate α also überschüssig vorhandenen Kupfers.

Die andere der gekochten Flüssigkeiten = b wurde mit 10 Cubikcentimeter einer Lösung anderthalbfach kohlensauren Ammoniaks = 1 Gramm festen Salzes (100 Gramm = 1 Liter Lösung) anfangs langsam, dann schneller vermischt, die Flüssigkeit gut umgerührt, aufgekocht, filtrirt und mit kochendem Wasser gut ausgewaschen. Das Filtrat β, welches das gallussaure Kupferoxyd in Lösung enhielt, wurde zur Hälfte eingedampft, dann vorsichtig mit Salzsäure übersättigt und nun unter Erwärmung einzelne Krystalle chlorsaures Kali zugesetzt. Durch den Einfluß der Salzsäure und des chlorsauren Kalis werden die in dem Filtrate β enthaltenen organischen Stoffe zerstört und letzteres unter Bildung von Kupferchlorid hellgrün gefärbt; ist diese Farbenveränderung eingetreten, so wird, wie im Filtrat α, vorsichtig mit kohlensaurem Ammoniak übersättigt, 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung aus der Bürette titrirt.

Zur Titrirung des Filtrats α wurden 23,4 Cubikcentimeter Cyankaliumlösung = 0,15096 Gramm Cu verwendet, es war mithin von den der Flüssigkeit a zugesetzten 20 Cubikcentim. Kupferlösung (= 0,21676 Gramm Cu) die obige Menge von den abgeschiedenen gerbsauren und gallussauren Salzen nicht gebunden worden, mithin in dem Niederschlage

$$0{,}21676 - 0{,}15096 = 0{,}06580 \text{ Gramm Cu}$$

als gerbsaures und gallussaures Kupferoxyd enthalten.

Zur Titrirung des Filtrats β wurden 24,7 Cubikcentim. Cyankaliumlösung = 0,159354 Gramm Cu verwendet. Diese Kupferquantität, subtrahirt von der in 20 Cubikcentimeter

Kupferlösung enthaltenen Kupfermenge, liefert 0,21676—0,159354 = 0,057406 Gramm Cu, welches als gerbsaures Kupferoxyd im Niederschlag der Mischung b enthalten war, und entspricht, da 0,0568 Gramm Cu = 0,1 Gramm Tannin, 0,10105 Gramm Tannin.

Subtrahirt man ferner die im Filtrat α enthaltene Kupfermenge von der des Filtrats β, so resultirt:

$$\beta - \alpha$$

0,159354—0,15096 = 0,008394 Gramm Cu,

welches als gallussaures Kupferoxyd im Filtrat β durch kohlensaures Ammoniak gelöst war, und da 0,0875 Gramm Cu = 0,1 Gramm Gallussäure, 0,0095 Gramm Gallussäure entspricht.

Es war also in dem Gemisch von 0,10 Gramm Tannin und 0,01 Gramm Gallussäure durch Titrirung

0,10105 Gramm Tannin,
0,01950 „ Gallussäure

gefunden worden.

Untersuchung von Mischung II.

Zu jeder der zwei gleichmäßig gemischten Flüssigkeiten (a und b) wurden 20 Cubikcentimeter essigsaure Kupferlösung (= 0,21676 Grm. Cu) gesetzt. In Flüssigkeit a wurde der Niederschlag von gerbsaurem und gallussaurem Kupferoxyd durch Filtration getrennt, das Filtrat α nach Uebersättigung mit kohlensaurem Ammoniak und Zusatz von 2 Tropfen Ferrocyankaliumlösung mit Cyankaliumlösung titrirt, von welcher letztern 17,9 Cubikcentim. (= 0,115483 Gramm Cu) verwendet wurden. Es waren demnach in dem Niederschlag des gerbsauren und gallussauren Kupferoxyds 0,21676—0,11548 = 0,10128 Gramm Cu gebunden.

Das aus der Flüssigkeit b erhaltene Filtrat β wurde wie das Filtrat β in Mischung I behandelt und erforderte

zur Titrirung 24,8 Cubikcentimeter Cyankaliumlösung (= 0,15999 Gramm Cu). Es war daher in dem Filtrat β $(\beta - \alpha) = 0{,}15999 - 0{,}11548 = 0{,}04451$ Gramm Cu an Gallusſäure gebunden geweſen und zeigten 0,0508 Gramm Gallusſäure an.

Subtrahirt man nun von dem im Niederſchlag a enthaltenen Kupfer die der Gallusſäure angehörende Quantität, ſo reſultirt:

$0{,}10128 - 0{,}04451 = 0{,}05677$ Gramm Cu

an Gerbſäure gebunden und entſpricht 0,0999 Gramm Tannin.

Es wurden demnach in Miſchung II, zu welcher 0,1 Gr. Tannin und 0,05 Gr. Gallusſäure verwendet worden waren,

0,0999 Gramm Tannin,
0,0508 „ Gallusſäure

durch Titrirung gefunden.

Unterſuchung von Miſchung III.

Zu jeder der zwei gleichmäßig gemiſchten Flüſſigkeiten (a und b) wurden 20 Cubikcentimeter eſſigſaure Kupferlöſung geſetzt und wie im vorigen verfahren.

Das Filtrat α erforderte zur Titrirung 11,1 Cubikcentimeter Cyankaliumlöſung (= 0,07161 Gramm Cu).

In dem Niederſchlage war daher

$0{,}21676 - 0{,}07161$ Gramm $= 0{,}14515$ Gramm Cu

als gerbſaures und gallusſaures Kupferoxyd vorhanden. Zur Titrirung des Filtrates β wurden 24,8 Cubikcentimeter Cyankaliumlöſung (= 0,15999 Gramm Cu) verwendet. Es waren mithin in dieſem Filtrate

$(\beta - \alpha) = 0{,}15999 - 0{,}07161 = 0{,}08838$ Gramm Cu

an Gallusſäure gebunden und entſprechen 0,1009 Gramm Gallusſäure.

Die hier gefundene Kupfermenge von dem im Niederschlage α befindlichen Kupfer abgezogen, liefert:

0,1451—0,0883 = 0,0568 Gramm Cu

an Gerbsäure gebunden = 0,1 Gramm Tannin.

Zusammenstellung der Resultate.

	Verwendet.			Gefunden.		
I.	0,10 Gramm	Tannin .		0,10105 Gramm	Tannin.	
	0,01 „	Gallussäure		0,00950 „	Gallussäure.	
II.	0,10 „	Tannin .		0,0999 „	Tannin.	
	0,05 „	Gallussäure		0,0508 „	Gallussäure.	
III.	0,10 „	Tannin .		0,1060 „	Tannin.	
	0,10 „	Gallussäure		0,1009 „	Gallussäure.	

E. Zusammenstellung der zur Gerbstoffbestimmung erforderlichen Reagentien-Flüssigkeiten.

Das nach oben angegebener Weise gereinigte krystallisirte essigsaure Kupferoxyd wird in dem Verhältniß von 1:25 Theilen Lösung verwendet und letztere wohl verkorkt und aufbewahrt. Entsteht während der Aufbewahrung ein deutlich sich abscheidender Niederschlag, so wird dieser abfiltrirt; gewöhnlich ist er aber so fein vertheilt, daß er, ohne sich abzuscheiden, mit durch das Filtrum mit hindurchgeht.

Das Cyankalium muß von Blutlaugensalz, welches ihm durch unvollkommene Zersetzung bei der Schmelzung noch anhängen könnte, frei sein. Man erkennt es, wenn man zur Cyankaliumlösung etwas Kupferlösung setzt, wodurch bei Anwesenheit von Blutlaugensalz rothes Ferrocyankupfer abgeschieden wird.

Die Gehaltsbestimmung einer solchen geprüften und als rein erkannten Cyankaliumlösung wird bewerkstelligt, indem man eine beliebige Menge galvanisch abgelagertes Kupfer (etwa 1 Gramm) in Königswasser löst und die Lösung in

der Weise verdünnt, daß 1 Cubikcentimeter 1 Milligramm Kupfer enthält.

Von dieser Flüssigkeit mißt man sich zu mehreren Malen 10 oder 20 Cubikcentimeter ab, übersättigt mit kohlensaurem Ammoniak, versetzt mit 2 Tropfen Blutlaugensalzlösung (von 1:20), und tropft nun so lange aus der Bürette Cyankaliumlösung zu, bis die Flüssigkeit nach dem Verschwinden des zuletzt eintretenden rothen Farbentons völlig farblos geworden ist. Wären z. B. auf 10 Cubikcentimeter Kupferoxydlösung (= 0,010 Gramm Cu) 1,4 Cubikcentimeter Cyankaliumlösung verwendet worden, so würden 100 Cubikcentimeter der letztern $\frac{100 . 0{,}010}{1{,}4} = 0{,}71428$ Gramm Cu anzeigen. Mit der so titrirten Cyankaliumlösung bestimmt man nun auf ganz gleiche Weise den Gehalt der essigsauren Kupferlösung und bringt, wenn möglich, beide Lösungen in ein die Berechnung erleichterndes, correspondirendes Verhältniß. Die Darstellung solcher durch Verdünnung gleichgemachter Maßflüssigkeiten erfordert indeß eine große Sorgfalt, sehr genaue Mischgefäße und die Berücksichtigung gleicher Temperaturen, sollen nicht große Fehlerquellen daraus hervorgehen.

Aus dem Grunde habe ich in obigen Versuchen den Gehalt der Flüssigkeit gelassen, wie ihn der Zufall geboten hatte, und durch Berechnung die Endresultate erzielt.

Das Kochen der Gerbmaterialien und der aus ihren Abkochungen erzeugten Kupferniederschläge findet am besten immer in Glaskolben von 12—16 Loth Inhalt statt, damit durch Ausspritzen der kochenden Flüssigkeiten keine Verluste eintreten können.

Das Auswaschen der erzielten Niederschläge geht am schnellsten und sichersten mit kochendem destillirtem Wasser

von Statten, daher dasselbe während der ganzen Prüfungsoperation stets vorräthig sein muß.

Die Prüfung eines Gerbmaterials, in welchem Gerbsäure und Gallussäure gleichzeitig bestimmt werden sollen, nimmt, wenn alle Maßflüssigkeiten titrirt vorhanden sind, einen Zeitraum von 1½—2 Stunden in Anspruch, wobei jedoch gleichzeitig 2—3 Controlversuche angestellt werden können.

Ueber das Verfahren zur quantitativen Bestimmung der adstringirenden Pflanzenstoffe

von

Commaille.

Unter adstringirenden Pflanzenstoffen verstehe ich diejenigen verschiedenen Bestandtheile der Pflanzen, welche in Wasser löslich sind, einen herben, nicht bittern Geschmack haben und mit essigsaurem Eisenoxyd einen amorphen, schwarzgrün oder grau gefärbten Niederschlag oder nur eine entsprechende Färbung geben, mögen sie nur Gelatine fällen oder nicht und was immer für eine Zusammensetzung haben. Mehrere Industriezweige konsumiren täglich große Mengen solcher adstringirenden Pflanzenstoffe und verausgaben bedeutende Summen für dieselben; bis jetzt besitzt man aber kein rasch zum Ziele führendes Verfahren, mittels dessen sich der Gehalt der Pflanzenprodukte an jenen wirksamen Stoffen im Verhältniß zu den indifferenten, mit jenen verbundenen Bestandtheilen bestimmen ließe. Denn die zur Werthbestimmung der Gerbstoffe empfohlenen, wenig zahlreichen Methoden können als wirklich praktisch nicht gelten, nur be-

züglich der Galläpfel findet eine Ausnahme statt, insofern bei Anwendung des modifizirten Pelouze'schen Verfahrens sich aus denselben bis 80 pCt. und mehr Tannin gewinnen läßt. Dies gilt aber nicht für die zahlreichen andern adstringirenden Produkte, wie Catechu, Sumach, Campechehol̈z, Eichenrinde u. s. w., mit Einschluß des adstringirenden Bestandtheils des Weines.

Bei Anwendung der neuen Methode, welche ich hiermit in Vorschlag bringe, läßt sich jede wägbare Menge der in Pflanzen oder Pflanzenprodukten enthaltenen adstringirenden Stoffe schnell bestimmen. Dieses Verfahren beruht auf der von Millon (Annales de Chimie et de Physique, 3. sér. t. XII.) beobachteten Thatsache, daß sich die organischen Substanzen, beim Erhitzen ihrer Auflösungen mit Jodsäure, in dreierlei verschiedener Weise verhalten. Zur ersten Klasse gehören diejenigen Körper, deren Oxydation mittels Jodsäure durch die Gegenwart einer sehr geringen Menge Cyanwasserstoffsäure (Blausäure) gänzlich verhindert wird. Es sind dies Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Mekonsäure, Citronsäure, Milchsäure, Amylum, Dextrin, die Zuckerarten, Salicin, Gummi, ätherisches Kartoffelöl, ätherisches Bittermandelöl; nach meinen Bestimmungen ferner Cellulose, Strychnin, Brucin, Veratrin und Amygdalin. Die zweite Klasse begreift diejenigen Substanzen, welche in Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure durch Jodsäure oxydirt werden; dahin gehören die Proteïnsubstanzen, Aceton, Gallussäure, Tannin, Kreosot und Morphin. Die Zersetzung der Proteïnsubstanzen findet sehr langsam Statt und erfolgt hauptsächlich bei Einwirkung von intensivem Lichte. Zu der dritten Klasse endlich gehören die Substanzen, welche von Jodsäure gar nicht angegriffen werden, wie Essigsäure, Buttersäure, Kampfersäure, Harnstoff, Gelatine und, meinen Untersuchungen

zufolge, auch die Fettsäuren, Valeriansäure, Chinin, Cinchonin, Caffeïn, Codeïn, Narcotin und Asparagin.

Bringt man Jodsäure mit einer Substanz zusammen, durch welche sie selbst in Gegenwart von Cyanwasserstoffsäure reduzirt wird — und zu diesen Substanzen gehören die pflanzlichen Adstringentien —, so kommt wenig darauf an, ob jener reduzirenden Substanz Körper, welche an und für sich inaktiv sind, oder es beim Contact mit Cyanwasserstoffsäure werden, beigemengt sind oder nicht. Die Untersuchung wird auf folgende Weise angestellt: Zu einem bestimmten Volum der die adstringirende Substanz in Lösung enthaltenden Flüssigkeit setzt man einige Tropfen verdünnter Cyanwasserstoffsäure; dann fügt man ein gleichfalls bekanntes Volum einer titrirten Jodsäurelösung hinzu, so daß diese letztere im Ueberschuß vorhanden ist; in der Regel genügen 0,5 Gramm. Darauf kocht man beides eine Viertelstunde lang, wobei das freigewordene Jod vollständig verschwindet. Dann entfärbt man die nach dem Erkalten gemessene Flüssigkeit durch Schütteln mit gut ausgewaschener Thierkohle und bestimmt hiernach die noch vorhandene Jodsäure.

Diese Bestimmung der Jodsäure habe ich auf vierfach verschiedene Weise aufgeführt, nämlich: 1. als Jodsilber, durch Zersetzung der Jodsäure mit Schwefligsäure; 2. als jodsaures Silberoxyd; 3. mit titrirter Auflösung von Indigo in Schwefelsäure; 4. mit einer titrirten Jodkaliumlösung. Uebrigens geben diese vier Mittel ganz übereinstimmende Resultate, wie wir sogleich sehen werden. Man braucht nur zu bestimmen, wieviel Jodsäure einer Einheit Tannin und Gallussäure entspricht, um den Gehalt der zu untersuchenden Substanzen an diesen Körpern zu erfahren. Mittels des Jodsilbers und des jodsauren Silberoxyds bestimmte ich, daß 1 Gramm Gallussäure durchschnittlich 3,366 Gramm Jod-

säure zersetzt. Bei Anwendung von 0,10 Gramm Gallussäure fand ich in vier Versuchen

JO_5 = 1) 0,2336 Gramm
= 2) 0,2371 „
= 3) 0,2349 „
= 4) 0,2409 „
im Durchschnitt = 0,2366 „

Bei Anwendung von 0,10 Gramm Tannin fand ich in gleichfalls vier Versuchen

JO_5 = 1) 0,2410 Gramm
= 2) 0,2261 „
= 3) 0,2304 „
= 4) 0,2305 „

für 1 Gramm Tannin, demnach im Mittel 2,320 Gramm.

Bei Anwendung der Indigolösung fand ich für 1 Gramm Tannin 2,357 Gramm. Jeder Tropfen des Reagens entsprach 0,00002777 Gramm (oder 0,02777 Milligramm) Jodsäure.

Die Normal-Jodkaliumlösung gab mir für 1 Gramm Tannin 2,296 Gramm Jodsäure, für 1 Gramm Gallussäure 2,380 Gramm Jodsäure.

Jeder Cubikcentimeter dieser, aus 10 Gramm Jodkalium auf 1000 Cubikcentim. Flüssigkeit hergestellten titrirten Lösung entsprach 0,00208 Gramm Jodsäure.

Bei Vergleichung dieser Zahlen findet man für das Aequivalent von 1 Gramm Gallussäure an Jodsäure:

1. mittels der Silbersalze . . 2,366 Gramm
2. mittels der Jodkaliumlösung 2,380 „
im Durchschnitt also 2,273 „

und für den Werth von 1 Gramm Tannin:

1. mittels der Silbersalze . . 2,320 Gramm
2. mittels der Indigolösung . 2,357 „
3. mittels der Jodkaliumlösung 2,296 „
demnach im Mittel 2,324 „

Mittels dieser Methode kann man leicht das durch Gelatine fällbare Tannin und die dasselbe begleitenden Substanzen gesondert bestimmen. Es genügen dazu zwei Versuche, wenn man die Vorsichtsmaßregel beobachtet, bei der zweiten Probe die Flüssigkeit, welche einen Ueberschuß an Fällungsmittel enthalten muß, durch Zusatz einer geringen Menge von Alkohol zu klären.

(Aus den Comptes rendus 1867, LIX. p. 399.)

Zur Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen Materialien

von

Dr. Wilhelm Hallwachs in Darmstadt.

Die Wichtigkeit, den Werth der gerbsäurehaltenden Materialien, dieser in der Technik in so bedeutendem Maße zur Anwendung kommenden Stoffe, leicht und möglichst scharf bestimmen zu können, hat viele Methoden, welche den oben genannten Zweck erreichen sollen, hervorgerufen.

Als mir von Seiten Großherzoglicher Oberforst- und Domainen-Direktion der Auftrag wurde, eine Reihe von Eichenrinden einer Untersuchung auf ihren Gehalt an Gerbsäure zu unterwerfen, mußte ich mich für Anwendung einer jener zahlreichen Methoden entscheiden. Um dabei sicher zu gehen, sah ich mich veranlaßt, die hauptsächlichsten derselben einer experimentellen Prüfung zu unterziehen. Als etwa die Hälfte meiner Arbeit vollendet war, erschien eine Abhandlung von F. Gauhe (Zeitschr. f. anal. Chemie III. 122), welcher sich die Prüfung desselben Gegenstandes zur Auf-

gabe gesetzt hatte. Ich habe indessen nicht geglaubt, meine Untersuchungen unterbrechen zu dürfen; die Resultate, welche ich dabei erhielt, weichen theils von denen Gauhe's ab, theils bestätigen sie dieselben und mögen so dazu dienen, die ganze Frage noch vollständiger zu beleuchten.

Die älteste, von Fehling (Pharm. Centralbl. 1853, 872) angegebene volumetrische Methode beruht auf der Ausfällung des Gerbstoffs in der Kälte mit einer Lösung von bekanntem Gehalt an weißem Knochenleim. G. Müller (Dingl. polyt. Journ. 151. 69) hat sich später durch viele Versuche überzeugt, daß eine genaue Bestimmung des Gerbstoffs mit Hilfe jener Methode nicht erreicht werden kann, weil das gebildete Leim-Tannat sich niemals so entschieden scharf ausscheidet, daß die über demselben stehende Flüssigkeit völlig klar erscheint, somit also der Punkt, wenn gerade hinreichend Leimlösung zugesetzt ist, nicht genau beobachtet werden kann. Eine raschere und vollständigere Klärung der über dem Niederschlag befindlichen Flüssigkeit wurde aber erreicht durch Zusatz von $^1/_4$ vom Gewicht des Leimes an Alaun zur Leimlösung. Zur Ausführung wird der durch wiederholtes Auskochen von 50 bis 100 Gramm des zu untersuchenden Materials erhaltenen Lösung der extrahirte Rückstand zugesetzt und nun so lange von der gewogenen titrirten Leimlösung zugetröpfelt, als noch eine Fällung stattfindet. Man wiegt alsdann wieder die Leimlösung und berechnet aus dem Gewichtsverluste den Gerbsäuregehalt der Substanzen.

Zur Prüfung dieser Methode wurden 10 Gramm weißen Knochenleimes in destillirtem Wasser eingeweicht, nach dem Aufquellen durch gelindes Erwärmen gelöst, 2,5 Gramm Alaun zugefügt und das Ganze mit Wasser auf 1 Liter verdünnt. 0,2 Gramm trockene Galläpfelgerbsäure bedurften 22,7 Cubikcentimeter dieser Lösung zur vollständigen Fällung.

1 Cubikcentimeter der Leimlösung entsprach somit 0,0088 Gr. Gerbsäure.

Die weiter unten gegebenen Resultate einer Anzahl von Bestimmungen, welche nach dieser Methode ausgeführt wurden, sind erst nach einer großen Menge von Versuchen erhalten worden. Das Verfahren, scheinbar so einfach in seiner Ausführung, bietet die größten Schwierigkeiten dar. Manipulirt man in der von Müller angegebenen Weise, so erhält man stets viel zu hohe Werthe, weil sich das Ende der Bestimmung durchaus nicht genau erkennen läßt.

Um möglichst genaue Resultate zu gewinnen, empfiehlt es sich, das Verfahren in der folgenden Weise zu modificiren. Die zerkleinerten Substanzen werden mehrmals mit Wasser ausgekocht (schon nach 3- bis 4maligem Auskochen giebt die Flüssigkeit, mit Leimlösung geprüft, keine Reaktion mehr auf Gerbsäure), die erhaltenen Lösungen filtrirt, dann auf bestimmtes Volumen (hier 500 Cc.) gebracht, wovon dann abgemessene Mengen zur Probe verwendet werden. Man läßt nun die Leimlösung aus einer Bürette in die beständig umzurührende Probeflüssigkeit einfließen. Das Rühren geschieht mittels eines an beiden Enden offenen Glasröhrchens, welches man auch dazu benützt, um von Zeit zu Zeit eine Probe der über dem abgeschiedenen Leim-Tannat befindlichen Lösung abzuheben und auf ein kleines Filterchen zu bringen, das, ohne Trichter, auf ein Reagensgläschen gesteckt wird, Das Filterchen wird nach der Filtration in die Masse der Lösung geworfen. In das die filtrirte Lösung enthaltende schräg gehaltene Röhrchen läßt man aus der Bürette einen Tropfen Leimlösung so eintreten, daß derselbe oben etwas verweilt, worauf man denselben mit destillirtem Wasser vorsichtig und langsam zur untern Flüssigkeit hinspült. Ist noch nicht aller Gerbstoff gefällt, so bringen die ersten einfließenden Theilchen der nun verdünnten Leimlösung eine mehr oder

minder starke Trübung hervor. Läßt man direkt die konzentrirte Leimlösung eintröpfeln, so entstehen beim Eintreten der dicken, niemals völlig klaren Flüssigkeit sehr leicht Täuschungen über das Ende der Reaktion. Giebt nun Leimlösung noch Trübung, so spült man aus dem Röhrchen Alles wieder zur Hauptflüssigkeit und fährt mit dem Zurühren der titrirten Leimlösung langsam fort, bis in den herausgenommenen filtrirten Pröbchen weder durch verdünnte Leimlösung, noch durch eine Lösung von Gerbsäure eine Trübung hervorgebracht wird.

Ich habe nicht nöthig, hier des Näheren zu erörtern, daß man bei der ersten Probe von 5 zu 5 Cc. Leimlösung zubringt und erst bei dem zweiten oder dritten Versuche die genauere Titration folgen läßt.

Es ist aus dem Vorigen leicht ersichtlich, daß die Methode als eine sehr umständliche bezeichnet werden muß. Eine einzige Titration nimmt unter Umständen mehrere Stunden in Anspruch; nach einiger Zeit muß außerdem der sich ziemlich rasch ändernde Wirkungswerth der Leimlösung wieder festgestellt werden. Die Anwendung von Hausenblase statt des Leims, wie sie von Lipowitz vorgeschlagen wurde, hat lediglich den Vortheil, daß man mit einer farblosen klaren Lösung arbeitet, wodurch indessen die auf eine Bestimmung zu verwendende Zeit nicht wesentlich abgekürzt wird.

Wenn es wohl zugegeben werden kann, daß mit Hülfe der besprochenen Methode brauchbare Resultate zu erhalten sind, so scheint sie mir doch der großen Mühe halber, welche sie beansprucht, besonders dann, wenn viele Bestimmungen nebeneinander zu machen sind, nicht gerade die empfehlenswertheste zu sein.

Mit der, wie oben angegeben, hergestellten Leimlösung wurden die folgenden Bestimmungen ausgeführt:

1) 10 Gramm Eichenrinde (A) wurden mit Wasser erschöpft und der Auszug auf 500 Cc. gebracht. Je 250 Cc. brauchten zur Fällung 34,9 Cc. und 35,2 Cc. der Leimlösung, wonach die Rinde 6,16 Proc. Gerbstoff enthielt.

2) 10 Gramm von Rinde B, in gleicher Weise behandelt. 250 Cc. gebrauchten 35,0 Cc. und 34,5 Cc. Leimlösung, entsprechend 6,11 Proc. Gerbstoff.

3) 10 Gramm von Rinde I. auf 500 Cc. extrahirt. 250 Cc. gebrauchten 78,2 Cc. und 78,6 Cc. Leimlösung = 13,8 Proc. Gerbstoff.

4) 10 Gramm von Rinde II. auf 500 Cc. extrahirt. 250 Cc. gebrauchten 55,3 Cc. und 54,9 Cc. = 9,74 Proc. Gerbstoff.

5) 10 Gramm von Rinde III. auf 500 Cc. extrahirt. 250 Cc. gebrauchten 52,8 Cc. und 52,4 Cc. = 9,25 Proc. Gerbstoff.

6) 10 Gramm von Rinde IV. auf 500 Cc. extrahirt. 250 Cc. gebrauchten 50,3 Cc. und 51 Cc. = 8,9 Proc. Gerbstoff.

Monier (Compt. rendus XLVI., 447) hat im Jahre 1858 vorgeschlagen, die Gerbsäure volumetrisch, mittels übermangansauren Kalis (mineralisches Chamäleon) zu bestimmen. Die Methode hat sich wegen der völligen Unsicherheit in der Beurtheilung des Endes der Operation als nicht anwendbar erwiesen. Löwenthal (Journal für praktische Chemie 1860, 150) stellte sich später die Aufgabe, die vorstehende Methode brauchbar zu machen; einmal durch Aufsuchung eines Indicators, mit dessen Hülfe das Ende der Reaction leicht und genau zu erkennen ist, sowie durch Ermittelung des Umstandes, ob bei Anwendung dieses Indicators die Operation so zu leiten sei, daß immer nur eine und dieselbe Oxydation eintrete, wodurch ja allein die Brauchbarkeit der Methode bedingt wird. Das Mittel fand Löwenthal in der An-

wendung des reinen schwefelsauren Indigos für sich oder in seiner Verbindung mit Basen (Indigocarmin). Eine solche Indigolösung von bekanntem Gehalt wird mit einer bestimmten Menge der zu untersuchenden Gerbstofflösung gemischt und diese Flüssigkeit nach dem Ansäuern durch eine Lösung von übermangansaurem Kali (oder auch Chlorkalk) bis zum Verschwinden der blauen Farbe titrirt, worauf sich nach Abzug des zur Zerstörung des Indigoblau's verbrauchten Oxydationsmittels der genaue Titer des Gerbstoffs ergiebt. Indigo und Gerbstoff werden also nach der Löwenthal'schen Annahme gleichzeitig oxydirt, mit der letzten Spur des ersteren ist auch die letztere völlig zerstört.

Vor Anwendung der Löwenthal'schen Methode zur Prüfung der Rinden habe ich, wie dies auch Gauhe gethan, mich darüber zu verlässigen gesucht, ob je nach der Verdünnng der zu untersuchenden Lösungen mehr oder weniger des Oxydationsmittels verbraucht würde, oder ob, wie Löwenthal angiebt, wenn einmal ein gewisser Grad der Verdünnung erreicht worden, eine weitere Verdünnung von keinem Einfluß mehr auf das Resultat ist. Die folgende Tabelle beweist die Richtigkeit der Löwenthal'schen Angabe.

Indigocarminlösung aus 30 Grm. Indigocarmin zu 1 Liter.	Wasser.	Verbrauchte Lösung von übermangansaurem Kali.
5 Cbc.	10 Cbc.	5,7 Cbc.
5 „	10 „	5,6 „
5 „	10 „	5,6 „
5 „	100 „	5,1 „
5 „	100 „	5,1 „
5 „	200 „	5,0 „
5 „	200 „	5,1 „
5 „	500 „	5,1 „
5 „	500 „	5,1 „

Indigocarminlösung aus 30 Grm. Indigocarmin zu 1 Liter.	Wasser.	Verbrauchte Lösung von übermangansaurem Kali.
10 „	500 „	10,3 „
5 „	1000 „	5,0 „
10 „	1000 „	10,2 „

Die Lösung des übermangansauren Kalis wurde nun auf eine Gerbsäurelösung, welche 2,73 Gramm reinster Gerbsäure im Liter enthielt, gestellt. 10 Cbc. Indigolösung, mit 5 Cbc. der Gerbsäurelösung gemischt, mit Schwefelsäure angesäuert, bedurften zur Oxydation im Mittel aus 4 Versuchen 19,83 Cbc. übermangansaures Kali. Die 10 Cbc. Indigolösung nahmen zur Oxydation 10,2 Cbc. übermangansaures Kali in Anspruch, also blieben zur Oxydation der 5 Cbc. Gerbsäurelösung 9,63 Cbc. übermangansaures Kali. 100 Cbc. des letztern entsprachen somit 0,1417 Gramm Gerbsäure.

Es wurden jedesmal 20 Gramm der Rinden mit Wasser erschöpft, die filtrirte Lösung auf 1 Liter gebracht und davon alsdann die entsprechenden Mengen zur Prüfung abgemessen. Die Titration wurde als beendigt betrachtet, wenn die Flüssigkeit die geringste Spur eines grünlichen Schimmers verloren hatte. Nach einiger Uebung ist dieser Punkt leicht zu treffen. Rein hellgelb habe ich die Lösungen nach beendigtem Versuche indessen niemals gefunden, es zeigten dieselben stets einen leichten Stich ins Rothgelbe.

Rinde I. 10 Cbc. des Rindenauszuges, 10 Cbc. Indigolösung, 500 Cbc. Wasser, angesäuert, bedurften im Mittel aus 4 Versuchen 28,9 Cbc. übermangansaures Kali. Nach Abzug von 10,2 Cbc. für Indigo bleiben 18,7 Cbc. übermangansaures Kali = 13,24 pCt. Gerbstoff.

Rinde II. Gleiche Verhältnisse. Verbraucht übermangansaures Kali 23,4 Cbc. — 10,2 Cbc. für Indigo = 13,2 Cbc., entsprechend 9,35 pCt. Gerbstoff.

Rinde III. Gleiche Verhältnisse. 23,3 Cbc. übermangansaures Kali, 10,2 Cbc. ab für Indigo = 13,1 Cbc. = 9,28 pCt. Gerbstoff.

Rinde IV. Gleiche Verhältnisse. 22,3 Cbc. übermangansaures Kali, 10,2 Cbc. ab für Indigo = 12,1 Cbc. = 8,57 pCt. Gerbstoff.

Beim Auskochen der Rinden gehen außer der Gerbsäure selbstverständlich auch andere organische Substanzen in Lösung, welche immerhin einen Theil des Oxydationsmittels für sich in Anspruch nehmen werden. Die Menge ist jedenfalls nur gering, es schien mir aber von Interesse, zu untersuchen, ob dieselbe in Flüssigkeiten, welche durch verschiedene Zeit lang andauerndes Auskochen der Rinden erhalten waren, verschieden sei. Dies ist nicht der Fall. Die alle Gerbsäure des Materials enthaltenden Rindenauszüge, welche bei 1—2- und 3stündigem Kochen mit gleichen Wassermengen erhalten wurden, verbrauchten nach dem Versetzen mit der gleichen Indigomenge stets dieselben Mengen übermangansauren Kalis.

Die eben beschriebene Methode halte ich für sehr empfehlungswürdig, sie führt äußerst rasch zu einem sehr befriedigenden Resultate. Wenn auch die gleich zu besprechende Hammer'sche Methode als noch schärfere Resultate ergebend betrachtet werden muß, so hat sie den Nachtheil langsamerer Ausführbarkeit. Sind einmal die Lösungen bereit, so können mittels des Löwenthal'schen Verfahrens Reihen von Versuchen in einem Tage ausgeführt werden.

K. Hammer (Journ. f. prakt. Chemie 81, 159) bestimmt die Gerbsäure in einer auch andere Substanzen enthaltenden Lösung, indem er das spec. Gewicht dieser Lösung ermittelt, den Gerbsäuregehalt ohne sonstige Veränderung der Flüssigkeit entfernt und dann das spec. Gewicht nochmals bestimmt. Die Abnahme des spec. Gewichts ist proportionell dem Gerbsäuregehalt.

Zur Ausführung wird die gerbstoffhaltige Substanz mit heißem Wasser vollständig erschöpft, wobei jedoch Sorge zu tragen ist, daß man eine nicht zu verdünnte Lösung erhält. Man nimmt passend 20—30 Gramm der Substanz in Arbeit, wovon man 200—350 Gramm Lösung (dieselbe wird gewogen) erhält. Der einfachen Rechnung halber bringt man das Gewicht der Flüssigkeit durch Zusatz von Wasser auf eine runde Zahl von Grammen, mischt alsdann die Lösung gleichförmig und bestimmt ihr specifisches Gewicht mit dem Pyknometer oder Aräometer. Nun wiegt man eine passende Menge von der Flüssigkeit ab, setzt die vierfache Menge des, aus dem gefundenen spec. Gewichte für die abgewogene Flüssigkeitsmenge berechneten Gerbstoffs an Hautpulver (nach dem annähernden Wägen in Wasser eingeweicht und in einem leinenen Tuche zwischen den Händen gut ausgepreßt) zu und schüttelt damit stark einige Zeit hindurch. Man filtrirt jetzt die vom Gerbstoff befreite Lösung und bestimmt wiederum das spec. Gewicht.

Bei Anwendung eines sog. Gerbstoffaräometers, welches die spec. Gewichte von 0 bis 1,0409 umfaßt, dessen Scala aber statt der spec. Gewichte die denselben entsprechenden Gerbstoffprocente angiebt, bezeichnet die Differenz der beiden Ablesungen unmittelbar den Gerbstoffgehalt der untersuchten Lösung. Gab das Aräometer das spec. Gewicht an, oder war dies mit dem Pyknometer bestimmt worden, so addirt man zu der Differenz der spec. Gewichte die Zahl 1 und sucht für die so erhaltene Zahl den entsprechenden Prozentgehalt an Gerbstoff in der gleich folgenden Tabelle. Der Gerbsäuregehalt der untersuchten Menge der zu prüfenden Substanz läßt sich nun leicht berechnen. Hammer bestimmte die spec. Gewichte reiner Gerbstofflösung bei 15 Grad C. und fand folgende Werthe:

Prozente an reiner Gerbsäure.	Spec. Gewicht bei 15 Grad C.
1	1,0040
2	1,0080
3	1,0120
4	1,0160
5	1,0201
6	1,0242
7	1,0283
8	1,0325
9	1,0367
10	1,0409

Ehe ich zur Untersuchung der Rindenauszüge selbst schritt, wurden die folgenden Versuche ausgeführt, welche mir zur Prüfung der Methode nothwendig erschienen.

1 Gramm reinster Gerbsäure wurde in 100 Gramm destillirtem Wasser gelöst, das spec. Gewicht der Lösung bestimmt und genau nach Hammer's Angabe zu 1,0040 gefunden. Die Gerbsäure wurde nun durch Schütteln mit der vierfachen Menge Hautpulver entfernt und dann das spec. Gewicht = 1,000 gefunden. Also:

Spec. Gewicht Gerbsäurelösung = 1,0040
" " der mit Haut behandelten Flüssigkeit . . . . = 1,0000
Differenz = 0,0040
+ 1
1,0040 = 1% Gerbsäure.

Man hat die Behauptung aufgestellt, die Methode gebe zu niedere Resultate, wie sich dies schon bei den Versuchen mit Gerbsäurelösungen erweise. Dagegen bemerke ich, daß bei Anwendung wirklich reiner Gerbsäure richtige, bei der

des Tannins der Apotheken zu niedere Zahlen erhalten werden. Der folgende Versuch zeigt dies deutlich.

Mit sog. reinem Tannin wurde eine 1prozentige Lösung hergestellt. Dieselbe ergab ein spec. Gewicht von 1,003966; das nach dem Behandeln mit Haut erhaltene Filtrat hatte das spec. Gewicht 1,00015. Die Differenz der beiden Zahlen + 1 war = 1,003816, entsprechend einem Prozentgehalt an Gerbsäure von 0,954.

Die von mir bei Untersuchung der Rinden erhaltenen Zahlen lasse ich nun folgen.

Bei den folgenden Angaben bedeutet a das spec. Gewicht der Flüssigkeit vor dem Hautzusatz, b das spec. Gewicht derselben nach dem Behandeln mit Hautpulver.

Rinde I. 30 Gr. Rinde zu 300 Gr. Auszug, a = 1,0088 b = 1,0036, Differenz = 0,0052 + 1 = 1,0052 = 13 pCt. Gerbsäure.

Rinde II. 30 Gr. Rinde zu 300 Gr. Auszug, a = 1,0058, b = 1,0022, Differenz = 0,0036 + 1 = 1,0036 = 9 pCt. Gerbsäure.

Rinde III. 30 Gr. Rinde zu 405 Gr. Auszug, a = 1,0042, b = 1,0016, Differenz = 0,0026 + 1 = 1,0026 = 8,77 pCt. Gerbsäure.

Rinde IV. 30 Gr. Rinde zu 400 Gr. Auszug, a = 1,0047, b = 1,0023, Differenz = 0,0024 + 1 = 1,0024 = 8 pCt. Gerbsäure.

Rinden A und B gaben das gleiche Resultat. 30 Gr. derselben zu 450 Gr. Auszug, a = 1,0031, b = 1,0017, Differenz = 0,0014 + 1 = 1,0014 = 5,25 pCt. Gerbsäure.

Diese vorzügliche Methode ergiebt Zahlen, welche ich als die richtigsten, d. h. den wahren Verhältnissen am nächsten kommend, betrachte. Ob sie als absolut richtig anzusehen sind, die Beantwortung dieser Frage fällt mit der noch un-

gelöſten Frage über die Gleichartigkeit der Gerbſäure der Galläpfel mit der Eichengerbſäure zuſammen. Ich glaube, daß die Beſtimmungen des Gehaltes gerbſäurehaltender Materialien mittels dieſer Methode von den betreffenden Technikern leicht ausgeführt werden können.

H. Fleck hat ein Verfahren angegeben, welches ſich darauf gründet, daß Gerbſäure aus ihren Löſungen vollſtändig durch neutrales eſſigſaures Kupferoxyd abgeſchieden wird. Die gerbſäurehaltende Flüſſigkeit wird mit einer titrirten Löſung eſſigſauren Kupferoxyds gefällt und das überſchüſſige Kupferoxyd durch Titration mit Cyankalium beſtimmt. Dieſe letztere Titrirung läßt ſich bei den gefärbten Eichenrindenauszügen wegen der bedeutenden Unſicherheit in der Erkennung der Endreaktion nicht anwenden. Sackur (Gerber-Zeitung 1860, 31, 32), wie auch E. Wolff (Kritiſche Blätter für Forſt- und Jagdwiſſenſchaft 1861, 44, 167 f.) haben daher vorgeſchlagen, den ausgewaſchenen Niederſchlag von gerbſaurem Kupferoxyd durch Glühen an der Luft in Kupferoxyd zu verwandeln, und aus deſſen Menge die Gerbſäure zu berechnen. Nach einer großen Reihe von ſorgfältigen Analyſen, welche E. Wolff ausgeführt, verhielt ſich in dem Niederſchlage die Menge des Kupferoxyds zu der Gerbſäure wie 1 : 1,304. Ich habe dies Verhältniß als richtig angenommen und auch im Uebrigen nach Wolff's Angaben gearbeitet. 1 Gramm der zerkleinerten Rinden wurde mit 300 Cbc. Waſſer ausgekocht, die filtrirte Löſung mit 15 Cbc. einer Löſung von neutralem eſſigſaurem Kupferoxyd (0,211 Gramm Kupferoxyd enthaltend) heiß gefällt, der Niederſchlag raſch abfiltrirt und mit kochendem Waſſer ausgewaſchen. Der getrocknete Niederſchlag wurde geglüht, mit Salpeterſäure befeuchtet, nochmals geglüht und gewogen.

Rinde I. enthielt, ſo geprüft, 12,1 pCt. Gerbſäure.

„ II. „ „ „ 8,48 „ „

Rinde III. enthielt, so geprüft, 8,15 pCt. Gerbsäure.
„ IV. „ „ „ 7,48 „ „

Die Ausführung ist ziemlich zeitraubend, und wie aus vorstehenden Zahlen erhellt, fielen die Werthe etwas zu niedrig aus. Für die Technik ist die Probe indessen jedenfalls brauchbar.

Vor kurzer Zeit ist von Mittenzwey (Journ. für prakt. Chemie, Bd. 91, 581) ein Verfahren zur Bestimmung der Gerbsäure bekannt gegeben worden, welches auf deren Eigenschaft beruht, in alkalischen Lösungen den Sauerstoff der Luft zu absorbiren. Man bedient sich zur Ausführung einer etwa 1½ Liter fassenden Flasche, deren Luftinhalt mit der der Atmosphäre durch in dem Kork angebrachte, gebogene, an einer Stelle außerhalb der Flasche durch Kautschuk verbundene Glasröhren communicirt. Die Kautschukverbindung kann mittelst eines Quetschhahns geschlossen werden. In der Flasche werden 150—250 Cbc. der absorbirenden 3—5prozentigen Kali- und Natronlauge unter gewissen Cautelen mit der gerbsäurehaltenden Substanz zusammengebracht und nach dem raschen Verschließen längere Zeit heftig geschüttelt, um die Absorption des in der Flasche befindlichen Sauerstoffs zu beschleunigen. Darauf läßt man aus einem mit Wasser gefüllten und gewogenen Becherglase, nach dem Oeffnen des Quetschhahns, Wasser in die Flasche eintreten (einsaugen), wobei die Flüssigkeit des Glases wie die der Flasche in gleichem Niveau stehen müssen. Es wird der Hahn nun wieder geschlossen, abermals geschüttelt, wieder Wasser einsaugen gelassen, und dies abwechselnd so lange wiederholt, bis kein Wasser mehr in die Flasche steigt. Die Gewichtsdifferenz (in Grammen) der ersten und letzten Wägung des Becherglases giebt direkt das Volumen des absorbirten Sauerstoffs in Cubikcentimetern.

Die Temperatur aller in Betracht kommenden Flüssig-

keiten muß genau die des Arbeitslokals sein. Beim Schütteln ist durch Umlegen eines Tuches um die Flasche jede Temperaturerhöhung durch die Handwärme zu vermeiden. Um stets die Temperatur im Innern der Flasche mit der Lufttemperatur controliren zu können, senkt man dicht neben der Einflußröhre durch den Kork ein Thermometer ein.

1 Gramm reinster Gerbsäure wurde durch ein Stück Fließpapier eingeschlagen, zu der in der Absorptionsflasche befindlichen Lauge gebracht, die Flasche geschlossen u. s. f. bis zur beendigten Absorption. Verbraucht waren (bei 20°) bei 3 Versuchen 176,8 Cc., 177 Cc. und 175,79 Cc. Wasser.

1 Gramm Gerbsäure absorbirt demnach (im Mittel aus den drei Versuchen) in alkalischer Lösung 179,5 Cc. Sauerstoff. Mittenzwey hat dafür die Zahl 175 gefunden.

1 Gramm des käuflichen Tannins gebrauchte bei 3 wie oben angestellten Versuchen 166,9—166—167,1 Cc., im Mittel 166,6 Cc. Sauerstoff. Es enthielt das Tannin demnach (mit Zugrundelegung der von mir gefundenen Zahl für reinste Gerbsäure berechnet) 0,9439 pCt. reine Gerbsäure.

Bei der Untersuchung der Rinden wurden je 30 Gramm mit Wasser ausgekocht und die Lösung auf 600 Cbc. gebracht. Alsdann wurden zu jedem Versuch 200 Cbc. der Lösung in die Absorptionsflasche gebracht, 7—8 Gramm Kalistängelchen, in Papier gewickelt, hineingeworfen, geschlossen und mit dem Schütteln begonnen.

Bei folgender Uebersicht der Versuche sind stets die aus 2 Versuchen enthaltenen Mittelzahlen angegeben. Zu jedem Versuche wurden, wie bemerkt, 200 Cbc. der Auszüge verwendet.

Rinde	I.	Absorbirt wurden	248,5	Cc.	= 14,07 %	Gerbsäure.
„	II.	„ „	182,0	„	= 10,31 %	„
„	III.	„ „	180,4	„	= 10,22 %	„
„	IV.	„ „	163,7	„	= 9,27 %	„

Die Methode liefert somit zwar etwas zu hohe, aber doch vergleichbare, für die Technik brauchbare Resultate. Die Ausführung ist indessen höchst schwierig und langwierig, wegen der peinlichen Sorgfalt, welche auf die Gleichhaltung der Temperaturverhältnisse während der ganzen Dauer der Versuche verwendet werden muß.

Es bleibt nun noch die kurze Besprechung der Methoden von Handtke (Journ. für praktische Chemie 1861, 345) und von Gerland (Chemical News 1863, 54, Zeitschr. f. analyt. Chemie II. 419) übrig. Bezüglich der ersteren, welche auf dem Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure beruht, kann ich die Angaben Gauhes einfach bestätigen. Die Methode ist nicht brauchbar, da je nach den verschiedenen Verdünnungen der gerbsäurehaltenden Flüssigkeiten die Resultate verschieden ausfallen. Auch ist die Beendigung der Titration nur äußerst schwierig zu erkennen.

Gerlands Verfahren, welches sich auf die Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinstein gründet, gab mir nur negative Resultate. Der Endpunkt der Reaction ist nicht zu beobachten und ebensowenig gelang es mir, die erhaltenen Niederschläge abzufiltriren.

Ich schließe diese Abhandlung mit einer übersichtlichen Zusammenstellung der Resultate, welche bei Untersuchung der Eichenrinden, unter Anwendung der verschiedenen besprochenen Methoden erhalten wurden.

Prozentgehalt an Gerbstoff, bestimmt nach:

	Fehling,	Müller.	Löwenthal.	Hammer.	Fleck.	Mittenzwey.
Rinde A. .	6,16	—	5,24	—	—
„ B. .	6,11	—	5,25	—	—
„ I. .	13,80	13,24	13,00	12,10	14,07
„ II. .	9,74	9,35	9,00	8,48	10,31

	Fehling,	Müller.	Löwenthal.	Hammer.	Fleck.	Mittenzwey.
Rinde III. .	9,25		9,28	8,77	8,15	10,22
„ IV. .	8,90		8,57	8,00	7,48	9,27

Wir entnehmen noch zum Schluß den Mittheilungen aus dem chemischen Laboratorium des Professor Dr. R. Fresenius zu Wiesbaden „Ueber die Bestimmung der Gerbsäure" von Fr. Gauche Folgendes:

Schon aus der großen Anzahl von Methoden, die in den letzten Jahren über die Bestimmung der Gerbsäure veröffentlicht wurden, geht die Bedeutung eines guten Verfahrens der Gerbsäurebestimmung hervor. Viele dieser Methoden entsprechen keineswegs den Anforderungen der Praxis, die Genauigkeit und Einfachheit in der Ausführung verlangt, während andere gute Methoden der Vergessenheit übergeben wurden.

Auf Anregung des Herrn Professor Fresenius unternahm ich daher eine Vergleichung der wichtigsten Methoden der Gerbsäurebestimmungen, wobei ich jedoch von den Schätzungsmethoden absah.

I.

Löwenthal veröffentlicht (Journal für praktische Chemie 1860, 3, p. 150) ein Verfahren der Gerbsäurebestimmung, das auf der gleichzeitigen Oxydation von Indigocarmin und Gerbsäure in saurer Lösung durch Chlorkalk oder Chamäleon beruht; und zwar wendet Löwenthal diese Methode nicht nur auf Gerbsäure, sondern auch auf alle organischen Farbstoffe an.

Er nimmt an, daß Indigo und Farbstoff, beziehungsweise Gerbstoff, gleichzeitig und zwar so oxydirt werden, daß

mit der letzten Spur des ersteren auch die letzte Spur des letzteren verschwindet. Zunächst war festzustellen, ob die Indigolösung, wie Löwenthal angiebt, bei einem gewissen Grad der Verdünnung angelangt, bei weiterer Verdünnung stets eine constante Menge von Chamäleonlösung zur Oxydation erfordert.

Es wurde folgendes Resultat erhalten:

Indigocarminlösung, aus 30 Grm. teigigem Indigocarmin und 1 Liter Wasser bereitet.	Wasser.	Chamäleonlösung.
10 Cc.	10 Cc.	4,68 Cc.
10 „	10 „	4,65 „
10 „	150 „	4,10 „
10 „	150 „	4,10 „
10 „	250 „	4,05 „
10 „	250 „	4,08 „
10 „	500 „	4,10 „
10 „	500 „	4,05 „
10 „	1000 „	4,05 „
10 „	1000 „	4,10 „

Schon bei einer Verdünnung von 10 : 150 blieb also das Resultat constant. Die Lösungen waren sämmtlich mit Schwefelsäure angesäuert und zeigten nach der Oxydation eine hellgelbe Farbe.

Sodann wurde die Relation zwischen der obigen Indigocarminlösung und einer verdünnten Chamäleonlösung festgestellt.

20 Cc. der Indigolösung mit 500 Cc. Wasser verdünnt, erforderten zur Oxydation in 3 Versuchen:

13,85 Cc.	Chamäleonlösung
13,95 „	„
13,90 „	„
Im Mittel 13,90 Cc.	

Der Titre des Chamäleons wurde auf eine Lösung von reiner Gerbsäure gestellt, die in 100 Cc. 0,25 Grm. Tannin enthielt.

20 Cc. Indigolösung, 10 Cc. Gerbsäurelösung und 500 Cc. Wasser erforderten zur Oxydation in zwei Versuchen:

25,41 Cc. Chamäleon
25,31 „ „

Im Mittel 25,36 Cc. Chamäleon.

Zieht man hiervon die zur Oxydation der 20 Cc. Indigolösung erforderliche Menge Chamäleonlösung zu 13,90 Cc. ab, so entsprachen 10 Cc. Gerbsäurelösung 11,46 Cc. Chamäleonlösung. 100 Cc. Chamäleonlösung entsprechen demnach 0,2181 Grm. Gerbsäure.

Mit diesen Lösungen wurden ferner folgende Versuche angestellt:

1. 5,1835 Gr. Sumach wurden mit ¾ Liter Wasser ¾ Stunden lang gekocht, die erkaltete Lösung auf 1 Liter gebracht und in der abgesetzten klaren Flüssigkeit die Gerbsäure bestimmt.

30 Cc. Sumachlösung, 20 Cc. Indigolösung und 500 Cc. Wasser erforderten bis zur Endreaction in zwei Versuchen:

23,42 Cc. Chamäleon
23,35 „ „

20 Cc. Sumachlösung, 20 Cc. Indigolösung und 500 Cc. Wasser erforderten ferner 20,25 Cc. oder auf 30 Cc. Sumach . . . . . 23,43 „ „

Im Mittel 23,40 Cc. Chamäleon.

Davon gehen ab für 20 Cc. Indigolösung . . . . . 13,90 „ „

Bleibt für 30 Cc. Sumachlösung 9,50 Cc. Chamäleon,

woraus sich der Prozentgehalt des Sumach an Gerbsäure zu 13,32 pCt. berechnet.

2. 5,1733 Grm. desselben Sumach wurden wie oben behandelt. 30 Cc. der klaren Lösung erforderten, nach Abzug der Menge Chamäleonlösung, die zur Oxydation des Indigos verwandt war, in drei Versuchen:

9,45 Cc. Chamäleon,
9,42 „ „
9,48 „ „

Im Mittel 9,45 Cc. Chamäleon,

woraus sich der Prozentgehalt des Sumachs an Gerbsäure zu 13,28 pCt. berechnet.

3. 2 Grm. eines braunen Catechus wurden mit Wasser extrahirt, und die filtrirte Lösung auf ein Liter gebracht. 20 Cc. dieser Catechulösung erforderten, nach Abzug der zur Oxydation des Indigos erforderlichen Menge Chamäleonlösung, im Mittel aus drei Versuchen 11,05 Cc. einer Chamäleonlösung, von der 100 Cc. 0,1790 Grm. Gerbsäure entsprachen. Hieraus berechnet sich der Prozentgehalt des Catechu an Gerbsäure zu 49,45 pCt.

4. Bei einem zweiten Versuche wurden auf 40 Cc. einer Lösung desselben Catechus, die 1 Grm. Catechu im Liter enthielt, als Mittel aus drei Versuchen 11,00 Cc. derselben Chamäleonlösung verbraucht, woraus sich der Prozentgehalt des Catechu an Gerbsäure zu 49,23 pCt. berechnet.

5. 20 Grm. Eichenrinde wurden mit Wasser erschöpft, und die filtrirte Lösung auf 1 Liter gebracht. 10 Cc. dieser Lösung erforderten im Mittel von drei Versuchen 9,68 Cc. Chamäleonlösung. Die Eichenrinde enthielt demnach 8,67 pCt. Gerbsäure.

6. 10 Grm. derselben Eichenrinde wurden wie oben behandelt; 20 Cc. dieser Lösung erforderten zur Oxydation im Mittel von drei Versuchen 9,78 Cc. Chamäleonlösung.

Der Prozentgehalt der Eichenrinde berechnet sich demnach zu 8,75 pCt.

Die Löwenthal'sche Titrirmethode giebt also, wie aus obigen Analysen hervorgeht, constante Resultate. Nur fallen diese in der Regel um einige Zehntel Prozente zu hoch aus, was wohl daraus zu erklären ist, daß durch die Oxydationsmittel (Chamäleon oder Chlorkalk) nicht nur die Gerbsäure, sondern auch geringe Mengen der andern organischen Substanzen*) zerstört werden, welche in den Absud der Gerbmaterialien übergehen. In ihrer Ausführung ist die Methode einfach und namentlich dann zu empfehlen, wenn viele Gerbsäurebestimmungen nacheinander auszuführen sind.

II.

Die älteste Methode zu maaßanalytischen Bestimmungen der Gerbsäure ist die nach Fehling (Jahresbericht von Liebich & Kopp 1853 p. 683). Sie gründet sich in ihrer ersten Fassung auf die Ausfällung der Gerbsäure in der Kälte durch eine titrirte Lösung von weißem Knochenleim. Müller modificirte sie dahin, daß er die Leimlösung mit Alaun versetzte. Man löst nach dieser Methode 10 Grm. weißen Knochenleim und 2,5 Grm. Alaun zum Liter in Wasser,

*) C. Neubauer überzeugte sich, daß durch die Behandlung eines gerbsäurehaltigen Auszugs mit reiner Thierkohle sämmtliche Farbstoffe, wie die vorhandene Gerbsäure vollständig entfernt werden, und wollte diesen Umstand benutzen, um den in der Lösung ausgekochter vegetabilischer Gerbmaterialien sich ebenfalls vorfindenden Pectingehalt zu ermitteln. Allein nach seinem eigenen Ausspruche ist die so modificirte Löwenthal'sche Methode für tanninhaltige Brühen, welche neben der Gerbsäure auch Gallussäure enthalten, zur Untersuchung derselben auf ihren Gerbsäuregehalt nicht tauglich, da die reine Thierkohle nicht nur Gerbsäure, sondern auch Gallussäure vollständig absorbirt.

Cf. „Ueber die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Eichenrinde" von C. Neubauer.

und ermittelt, wie viel Cc. dieser Lösung ausreichen, um 0,2 Gr. Gerbsäure, die in 100—120 Cc. Wasser gelöst sind, zu fällen. Die Endreaction besteht darin, daß die Leimlösung in einer klaren Probe der zu untersuchenden Flüssigkeit keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Auf diese Weise erfährt man den Titre der Leimlösung, der sich jedoch nach einigen Tagen ändert.

Diese Methode ist schon so häufig der Gegenstand eingehender Untersuchungen gewesen, daß ich hier nur Folgendes beifüge:

Das Ende der Bestimmung mit annähernder Genauigkeit zu erkennen, war mir nur dann möglich, wenn ich, nach Fehling's Anweisung, ein mit dichter Leinwand überbundenes Glasrohr in die zu untersuchende Flüssigkeit senkte, um eine klare Probe zu erhalten, obgleich es auch hier, namentlich gegen das Ende hin, ziemlich schwer war zu sehen, ob Leimlösung noch einen Niederschlag hervorbrachte. Besser gelang es mir, wenn ich mich folgender Modification bediente, die auf dem Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine stark verdünnte Jodamylumlösung beruht. Bringt man nämlich diese beiden Lösungen zusammen, so wird die Jodamylumlösung entfärbt und zwar so lange, als noch Gerbsäure im Ueberschuß vorhanden ist. Diese Reaction benutzte ich mit gutem Erfolge bei obiger Gerbsäurebestimmung, indem ich so lange Leimlösung zur Gerbsäurelösung fügte, als eine klare Probe der letzteren noch Jodamylumlösung entfärbte.

Aber auch bei Anwendung dieser verbesserten Endreaction bleibt die auf der Benutzung der Leimlösung beruhenden Methode eine wenig empfehlenswerthe, weil das Abnehmen klarer Proben mühsam und der Wirkungswerth der Leimlösung nicht constant ist.

III.

Handtke veröffentlicht (Journal f. prakt. Chemie 1861, 1, pag. 345) eine neue Methode der Gerbsäurebestimmung, die sich auf das Verhalten einer verdünnten Gerbsäurelösung gegen eine verdünnte Lösung von essigsaurem Eisenoxyd, bei Gegenwart von essigsaurem Natron und freier Essigsäure stützt. Wenn man nämlich die Eisenlösung langsam der Gerbsäurelösung zufügt, so wird bei einem bestimmten Punkte die bis dahin blauschwarze Flüssigkeit klar; der Niederschlag ballt sich zusammen und setzt sich ab. Dieser Punkt ist nach Handtke so genau zu beobachten, daß er darauf eine Gerbsäurebestimmung gründet, ohne eines anderen Indicators zu bedürfen.

Die Eisenlösung bereitet man, indem man 16 Grm. einer essigsauren Eisenoxydlösung von 1,14—1,145 sp. Gew. (liquor ferri oxydati acetici), 16 Grm. krystallisirtes essigsaures Natron und 8 Grm. einer starken Essigsäure zum Liter in Wasser löst. Die Eisenlösung stellt Handtke auf eine Gerbsäurelösung, die 5 Grm. Gerbsäure im Liter enthält.

Bei der Ausführung der Methode bringt man 5 Cc. der Gerbsäurelösung in eine halbkugelige Glasschale, die sich auf einer weißen Unterlage befindet, und setzt dann tropfenweise und unter beständiger Bewegung der Gerbsäurelösung die Eisenlösung zu, bis die oben angedeutete Endreaction eintritt.

Mit den obigen Probeflüssigkeiten ermittelte ich nun zunächst das Verhalten der Eisenlösung zur Gerbsäurelösung bei verschiedener Verdünnung. Das Titriren geschah genau nach Handtke's Vorschrift.

Das Resultat war folgendes:

Gerbsäurelösung. Cc.	Wasser. Cc.	Verhältniß von Gerbsäure zum Wasser.	Eisenlösung. Cc.
5	—		5,0
5	—		5,0
5	—	. . . 1 : 200	5,0
5	—		4,9
5	5		6,7
5	5		6,5
5	5	. . . 1 : 400	6,5
5	5		6,6
5	10		7,3
5	10		7,3
5	10	. . . 1 : 800	7,4
5	10		7,4

Es wurden also bei verschiedener Verdünnung der Gerbsäurelösung verschiedene Mengen von Eisenlösung verbraucht; man müßte demnach auch in demselben Gerbmaterial bei verschiedener Concentration seines wässerigen Auszuges ebenfalls abweichende Resultate erhalten.

Zur Bestätigung wurden von einer Eichenrinde drei verschiedene Auszüge dargestellt.

1. 20 Grm. Eichenrinde wurden mit Wasser erschöpft und die filtrirte Lösung auf 1 Liter gebracht. 10 Cc. dieser Lösung erforderten:

7,2 Cc. Eisenlösung.
7,3 „ „
7,3 „ „

Im Mittel 7,27 Cc. Eisenlösung.

Als Mittel aus den oben ohne weiteren Wasserzusatz angestellten Versuchen entspricht 1 Cc. der Eisenlösung 0,005 Grm. Gerbsäure, woraus sich der Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure zu 18,18 pCt. berechnet.

2. 30 Grm. derselben Eichenrinde wurden wie oben behandelt. 10 Cc. dieser Lösung erforderten:

9,8 Cc. Eisenlösung.
9,9 „ „
9,9 „ „

Im Mittel 9,87 Cc. Eisenlösung.

Hiernach berechnet sich der Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure zu 16,45 pCt.

3. 40 Grm. derselben Eichenrinde wurden wie oben behandelt. 10 Cc. dieser Lösung erforderten:

12,2 Cc. Eisenlösung.
12,2 „ „
12,2 „ „

Im Mittel 12,2 Cc. Eisenlösung.

Der Prozentgehalt der Eichenrinde an Gerbsäure ist hiernach 15,20 pCt.

Die Methode gab also keine übereinstimmenden Resultate.

Handtke zeigt in seiner Abhandlung ferner, daß der Niederschlag, den seine Eisenlösung in verdünnter Gerbsäurelösung hervorbringt, eine constante Zusammensetzung hat. Er wusch nämlich den Niederschlag aus und stellte nach dem Trocknen, Glühen und Orydiren mit Salpetersäure sein Gewicht fest. Er erhielt bei vier Versuchen mit 0,1 Grm. Gerbsäure

0,0455
0,0460
0,0456
0,0458
} Grm. Eisenoxyd.

Als ich diese Versuche wiederholte, erhielt ich von 0,05 Grm. Gerbsäure

0,0232 Grm. Eisenoxyd
0,0237 „ „

somit Zahlen, die mit den obigen eine gute Uebereinstimmung zeigen.

Bei der Anwendung dieser Methode auf Eichenrindenauszug erhielt ich gleichfalls ein brauchbares Resultat.

30 Grm. Eichenrinde wurden nämlich mit Wasser erschöpft, und die Lösung auf 1 Liter gebracht. 50 Cc. dieser Lösung mit Eisenlösung gefällt, filtrirt, getrocknet, gelöst und oxydirt, ergaben gewogen 0,0613 Grm. Eisenoxyd, die nach vorstehenden Zahlen 0,1304 Grm. Gerbsäure entsprechen. Die Eichenrinde enthielt demnach 8,69 pCt. Gerbsäure. Nach Löwenthal waren in derselben Eichenrinde 8,67 und 8,75 pCt. Gerbsäure gefunden worden.

IV.

Hammer veröffentlicht (Journal f. pract. Chemie 1860. 3. p. 159) eine Methode der Gerbsäurebestimmung, die sich darauf gründet, daß man aus dem specifischen Gewicht einer wässerigen Gerbsäurelösung direct auf deren Gehalt an Gerbsäure schließen kann; daß ferner die Gerbsäure aus ihrer wässerigen Lösung durch thierische Haut vollständig entfernt wird, während die Gallussäure und andere aus den Gerbmaterialien ausgezogene Stoffe in Lösung bleiben. Hammer stellte zunächst eine Tabelle auf, nach der man aus dem spec. Gewichte einer wässerigen Gerbsäurelösung den Gehalt an Gerbsäure direct ablesen kann.

Man erschöpft nach dieser Methode die Gerbmaterialien mit einem bestimmten Quantum Wasser, ermittelt das spec. Gewicht der Lösung, fällt die Gerbsäure durch in Wasser aufgeweichtes und abgepreßtes Hautpulver und bestimmt nochmals das spec. Gewicht. Die Differenz der spec. Gewichte, um die Zahl 1 vergrößert, giebt nach der Hammer'schen Tabelle den Gehalt der Lösung an Gerbsäure an.

Zur Prüfung der Methode wurden 1,5 Grm. Gerbsäure

in 150 Grm. Wasser gelöst. Das spec. Gewicht der Lösung war 1,0040. Nachdem man die Gerbsäure mit dem vierfachen Hautquantum gefällt und filtrirt hatte, war das spec. Gewicht der Lösung 1,0000. Addirt man zu der Differenz die Zahl 1, so erhält man das spec. Gewicht 1,0040, das nach der Hammer'schen Tabelle 1 pCt. Gerbsäure entspricht. 150 Grm. Wasser enthielten demnach 1,5 Grm. Gerbsäure.

10 Grm. Sumach wurden nun mit 206,3 Grm. Wasser erschöpft. Die Differenz der spec. Gewichte vor und nach dem Hautzusatz war 0,0025. Hierzu die Zahl 1 addirt, giebt das spec. Gewicht 1,0025, das nach der Tabelle 0,625 pCt. Gerbsäure entspricht. Der Prozentgehalt des Sumachs an Gerbsäure war demnach 12,98 pCt. Nach Löwenthal waren in demselben Sumach 13,32 und 13,28 pCt. gefunden worden.

Diese Methode ruht wohl unstreitig auf einer der richtigsten Grundlagen, da ja auch der kleine Fehler der Löwenthal'schen Methode, hervorgerufen durch die gleichzeitige Oxydation der Gallussäure und anderer in den Absud übergegangener organischer Substanzen, sie nicht trifft. Die Resultate sind, wie aus obigen Analysen hervorgeht, genau. In der Ausführung ist die Methode einfach, und hat in dieser Beziehung nur das Unangenehme, daß die mit Haut gemischten Lösungen der Gerbmaterialien langsam filtriren. Man bestimmt daher das spec. Gewicht dieser Lösung wohl am besten mit dem Pyknometer, da man ja hierzu weniger Flüssigkeit bedarf, als der Cylinder des Aräometers zur Füllung erfordert.

V.

Persoz beschreibt in seinem Traité de l'impression des tissus, Bd. 1. p. 282 ein Verfahren der Gerbsäurebestimmung, das auf dem Verhalten einer verdünnten Gerbsäure-

lösung gegen eine mit Salmiak versetzte Zinnchlorürlösung beruht. Er ermittelt nämlich das Volumen des hierbei entstehenden Niederschlages von gerbsaurem Zinnoxydul und schließt hieraus auf den Gehalt der Gerbsäure in der angewandten Lösung.

Die Probeflüssigkeit bereitet man:

1. Durch Auflösung von 10 Grm. reiner Gerbsäure in Wasser und Verdünnung zum Liter.

2. Durch Auflösung von 8 Grm. Zinnchlorür und 2 Grm. Salmiak in Wasser und Erhöhung der Lösung auf 1000 Cc.

Zur Bestimmung der Gerbsäure in den Gerbmaterialien benutzt man Cylinder, die hunderttheilig graduirt sind. Bei der Ausführung füllt man zunächst zwei dieser Cylinder, jeden mit 100 Cc. der Zinnlösung, bringt sodann in den ersten Cylinder 100 Cc. obiger Gerbsäurelösung, und in den zweiten 100 Cc. des wässerigen Auszugs eines Gerbmaterials, von dem 100 Cc. einem Grm. des zu untersuchenden Stoffes entsprechen. Nach 10—12stündigem Absetzen liest man die Volumina der Niederschläge ab und berechnet aus ihrer Vergleichung den Prozentgehalt des angewandten Stoffes an Gerbsäure.

Hat man z. B. mit reiner Gerbsäure 162 Cc., mit Catechulösung 80 Cc. Niederschlag erhalten, so ist der Gerbsäuregehalt des Catechus

$$\frac{80 \cdot 100}{162} = 49{,}4\,\%$$

Ich bereitete mir zunächst obige Probeflüssigkeit und stellte damit folgenden Versuch an:

1. 10 Grm. Sumach wurden mit Wasser erschöpft und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

100 Cc. Zinnlösung und 150 Cc. Sumachlösung gaben 27 Cc. Niederschlag.

100 Cc. Zinnlösung, 50 Cc. der Gerbsäurelösung und 100 Cc. Wasser gaben 72,5 Cc. Niederschlag. Der Gerbsäuregehalt des Sumachs ist demnach nach der Formel

$$\frac{27 . 100}{3 . 72{,}5} = 12{,}4\ \%$$

Nach Hammer waren in demselben Sumach 12,89 % gefunden worden.

2. 10 Grm. Catechu wurden mit Wasser erschöpft, und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

100 Cc. Zinnlösung, 50 Cc. Gerbsäurelösung und 50 Cc. Wasser gaben 81 Cc. Niederschlag.

100 Cc. Zinnlösung und 100 Cc. Catechulösung lieferten 80 Cc. Niederschlag.

Der Gerbsäuregehalt des Catechu's ist demnach

$$\frac{80 . 100}{2 . 81} = 49{,}4\ \%$$

Nach Löwenthal waren in demselben Catechu 49,45 und 49,23 % gefunden worden.

Dieses Verfahren der Gerbsäurebestimmung giebt also gute Resultate und ist in seiner Ausführung so einfach, daß es für die Praxis wohl zu empfehlen ist. Auch braucht man zu seiner Ausführung keineswegs graduirte Cylinder, da mancher auch das Volumen der Niederschläge leicht in der Weise messen kann, daß man die Höhe des Niederschlages im Cylinder durch eine Marke bezeichnet, nach der Entfernung des Niederschlages den Cylinder bis zur Marke mit Wasser füllt und dann das Volumen des Wassers ausmißt. Natürlich hat man die Cylinder sämmtlich von gleicher Weite zu wählen; auch thut man wohl darauf zu achten, daß die Volumina der Niederschläge nicht zu sehr variiren. Man erhöht also in diesem Falle entweder die Concentration der Auszüge der Gerbmaterialien, oder giebt der Probegerbsäure eine größere Verdünnung. Selbstverständlich muß

auch hier der Stand der Flüssigkeiten in den Cylindern ein gleich hoher sein.

Risler-Beunat spricht sich ebenfalls vortheilhaft über diese Methode aus (vergl. diese Zeitschrift 1863, Bd. 2 p. 287), bemerkt aber, daß sie den Besitz mehrerer, genau graduirter Cylinder voraussetzt, welcher Einwurf, wie oben gezeigt, von keinem Belang ist. Er modificirt ferner obiges Verfahren gewichtsanalytisch, indem er den Niederschlag von gerbsaurem Zinnoxydul auf bei 100° getrocknetem und gewogenem Filter wägt, dann glühet, mit salpetersaurem Ammon oxydirt, das erhaltene Zinnoxyd auf Oxydul berechnet und letzteres von dem Gesammtgewicht des ursprünglichen Niederschlages abzieht. Aus der Differenz findet er die Menge des Niederschlages.

Ein Versuch, den ich in dieser Hinsicht mit reiner Gerbsäure anstellte, gab mir ebenfalls ein gutes Resultat.

Es wurden nämlich 0,5 Grm. reiner Gerbsäure in wässeriger Lösung mit Salmiak und dann so lange mit Zinnchlorürlösung versetzt, als noch ein Niederschlag entstand. Das Gewicht des bei 100° getrockneten Niederschlages war 0,6257 Grm. Zinnoxyd wurden 0,1385 Grm. erhalten, die 0,1237 Grm. Zinnoxydul entsprechen. Aus der Differenz ergiebt sich die Menge der Gerbsäure zu 0,5020 Grm.

VI.

Gerland veröffentlicht eine Methode der Gerbsäure-Bestimmung (Chemical News 1863, p. 54, dieser Zeitschrift Bd. 2, p. 419) die auf der Ausfällung der Gerbsäure durch Brechweinstein bei Gegenwart von Salmiak beruhet. Der Niederschlag ist nach seinen Analysen aus einem Aequivalent Antimonoxyd und 3 Aequivalenten Gerbsäure zusammengesetzt und hat demnach diese Formel SbO_3, $3(C_{18}H_8O_{12})$. Gerland giebt ferner an, daß der Niederschlag, den Brech-

weinsteinlösung in verdünnter Gerbsäurelösung bei Gegenwart von Salmiak hervorbringt, nach dem Umrühren sich schnell absetze und die überstehende Flüssigkeit vollkommen klar erscheinen lasse, so daß man leicht erkennen kann, ob ein weiterer Tropfen der Antimonlösung noch einen Niederschlag hervorbringe. Er fügt hinzu, daß es ihm weniger schwierig geworden sei, das Ende dieser Bestimmung zu erkennen, als die Endreaction bei der Schwefelsäurebestimmung mit titrirter Chlorbariumlösung.

Bei der Ausführung der Methode löst man 2,611 Grm. des bei 100° getrockneten Brechweinsteins zum Liter in Wasser. Jeder Cc. dieser Lösung entspricht nach obiger Formel 0,005 Grm. Gerbsäure. Die Auszüge der Gerbmaterialien nimmt man zweckmäßig von der Concentration, daß das Verhältniß von Gerbsäure zu Wasser wie 1 : 1000 ist.

Bei der Anwendung dieser Methode sowohl auf reine Gerbsäure als auf andere Gerbmaterialien war es mir unmöglich, die Endreaction zu erkennen. Der Niederschlag zeigte eine schleimige Beschaffenheit und setzte sich erst nach längerer Zeit ab. Kochte ich aber diese Lösungen, so setzte sich der Niederschlag bald ab; immerhin aber war es sogar bei reiner Gerbsäure schwer, den Endpunkt zu treffen, während es mir bei Auszügen von Gerbmaterialien, der überstehenden trüben Flüssigkeit wegen, unmöglich war.

Ebenso wollte es mir nicht gelingen, nach Gerland's Angabe die Zusammensetzung des Niederschlages auf gewichtsanalytischem Wege zu bestimmen, da beim Auswaschen des Niederschlages, namentlich gegen das Ende hin, die Wassermassen stets trüb durch's Filter gingen.

Befriedigende Resultate erhielt ich jedoch, als ich die Modification anwandte, die Bödeker bei der Eiweißtitrirung benutzte.

Ich brachte nämlich in mehrere Bechergläser abgemessene

Quantitäten des wässrigen Auszuges eines Gerbmaterials und fügte Salmiaklösung hinzu. Sodann brachte ich zur Flüssigkeit im ersten Becherglase die annähernd berechnete Menge Antimonlösung, die zur Ausfällung der Gerbsäure hinreichend war, filtrirte eine kleine Probe ab, und prüfte das klare Filtrat auf Antimon, was sich leicht in der Weise bewerkstelligen ließ, daß man einige Tropfen des Filtrates mit einem Stückchen Zink und etwas Salzsäure auf ein Platinblech brachte und erwärmte. Wenn Antimon zugegen war, so zeigte sich auf dem Platinblech ein schwarzer Anflug von metallischem Antimon. Erhielt man auf diese Weise eine starke Reaction, so setzte man zur Probe im zweiten Becherglas weniger Antimonlösung, und mehr, wenn das erste Filtrat frei von Antimon war. Auf diese Weise fuhr man fort, bis das Filtrat der letzten Probe nur noch eine schwache Antimonreaction gab, welcher Punkt sich in der Regel nach 5 Versuchen erreichen ließ.

1. 40 Grm. einer Eichenrinde wurden mit Wasser erschöpft und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

20 Cc. Eichenrindeauszug wurden mit Salmiaklösung und 20 Cc. der Gerland'schen Brechweinsteinlösung versetzt. Das Filtrat zeigte eine starke Antimonreaction.

20 Cc. Eichenrindeauszug wurden ferner mit Salmiaklösung und dann mit 10 Cc. Brechweinstein versetzt; das Filtrat gab keine Antimonreaction.

20 Cc. Eichenrindeauszug wurden ferner mit 15 Cc. Brechweinstein versetzt. Das Filtrat zeigte eine sehr deutliche Antimonreaction.

20 Cc. Eichenrindeauszug wurden mit Salmiaklösung und 12,5 Cc. Brechweinsteinlösung versetzt. Das Filtrat war frei von Antimon.

20 Cc. Eichenrindeauszug wurden mit Salmiaklösung

und 13,75 Cc. der Antimonlösung versetzt. Das Filtrat zeigte sehr geringe Antimonreaction.

Jeder Cc. obiger Antimonlösung entspricht aber 0,005 Gr. Gerbsäure. Die verbrauchten 13,75 Cc. entsprechen demnach 0,06875 Grm. Gerbsäure, woraus sich der Gehalt der Eichenrinde an Gerbsäure zu 8,59% berechnet.

Nach Loewenthal waren in derselben Eichenrinde 8,67 und 8,75% Gerbsäure gefunden.

2. 20 Grm. Sumach wurden mit Wasser erschöpft und die Lösung auf 1 Liter gebracht.

50 Cc. dieser Lösung wurden mit Salmiak und Brechweinsteinlösung wie oben versetzt. Beim fünften Versuch mit 26 Cc. Brechweinsteinlösung zeigte das Filtrat eine sehr geringe Antimonreaction. Diese 26 Cc. Brechweinsteinlösung entsprechen 0,130 Grm. Gerbsäure. Der Prozentgehalt des Sumachs an Gerbsäure berechnet sich hiernach zu 13,0%. Nach Hammer waren in demselben Sumach 12,89% gefunden worden. (Zeitschr. f. a. Ch. v. Dr. C. R. Fresenius. 1864. 1. Heft.)

Aus Allem geht hervor, daß die verschiedenen Bestimmungsmethoden verschiedene Resultate liefern, und daß der Ausspruch Hartig's, den derselbe in dieser Hinsicht gethan: „Es ist Sache der Chemiker, die Ursache dieser Differenzen zu ermitteln", heute noch Geltung hat.

Als Grund dieser abweichenden Resultate dürfte Folgendes zu beachten sein:

Einestheils gehen die Methoden in ihrer Verschiedenheit nicht alle darauf aus, nur den Gehalt an **reiner** Gerbsäure in den tanninhaltigen Vegetabilien quantitativ zu ermitteln; anderntheils ist die Art und Weise der Behandlung des zu untersuchenden gerbstoffhaltigen Vegetabils, behufs seiner Extrahirung, bei den verschiedenen Me-

thoden eine von einander abweichende, das zu behandelnde Material selbst aber in einem Zustand stets voranschreitender Zersetzung; und drittens ist der Maßstab, wodurch der Gehalt an **reiner** Gerbsäure in dem bereiteten Auszuge ermittelt werden soll, nicht zuverlässig, denn die als Norm dienende Gerbsäure, mittelst deren die verschiedenen Versuche berechnet werden, hat nicht bei Durchführung der verschiedenen Methoden stets dieselbe quantitative Zusammensetzung ihrer Elementar-Bestandtheile aufzuweisen. Ebenso besitzt die zum Titriren componirte Flüssigkeit nicht überall die dazu nöthigen Eigenschaften in dem erwünschten sensiblen Maße.

Nur verschieden angestellte Versuche auf das zu untersuchende Material, mit Sachkenntniß öfter durchgeführt, können Näheres über die in Frage gestellte Probe ermitteln lassen und bethätigen, im Grunde genommen, nichts weiter, als daß die Gerbsäuremenge des einen tanninhaltigen Vegetabils sich zu der des anderen verhält, wie der Verbrauch des bei der Methode ihrer Untersuchung gemeinsam benutzten Stoffes. Untersuchungen, welche den Gerbsäuregehalt verschiedener Substanzen vergleichsweise gegen einander feststellen sollen, unter sich nach verschiedenen Methoden durchgeführt, sind geradezu werthlos*).

*) Wir machen darauf aufmerksam, daß die von uns im Verlauf der Sache angegebenen Analysen zu verschiedenen Zeiten und in Folge dessen nach verschiedenen Bestimmungs-Methoden durchgeführt wurden, und daß jedes des so Gefundenen als für sich dastehend zu betrachten ist.

Die tanninhaltigen Vegetabilien werden dem Gerber von der Natur in einer Form geboten, welche nur dann ihren Gebrauch zuläßt, wenn dieselben dafür zweckentsprechend vorbereitet wurden. Vor allen Dingen muß es die Natur selbst sein, welche hier die für den Gerber nothwendigen Stoffe in die von demselben benutzten einzelnen Theile der Pflanze legt und darin vollkommen ausbildet. Daß hier der Standort der Pflanze, klimatische wie Witterungs-Verhältnisse eine Hauptrolle mit spielen, ist selbstverständlich. Ferner muß der Gerber das Einernten seiner tanninhaltigen Vegetabilien zu einer Zeit vornehmen, wo ein reichliches Aufspeichern der für ihn brauchbaren Stoffe in den hierzu dienlichen Pflanzentheilen stattgefunden und ein Umbilden dieser Stoffe, zum Wohle und zum Wachsthum der Pflanze selbst, sich noch nicht eingestellt hat.

Da nun aber nachgewiesen, daß die in Rede stehenden, für den Gerber werthvollen Stoffe sich in den verschiedensten Theilen der verschiedenen Pflanzen vorfinden, und es feststeht, daß die Praxis zur Herstellung der vielfältigen Erzeugnisse der Lohgerberei die Wurzel der Pflanze, das Holz derselben ebenso gut wie die Rinde, die Blätter, Blüthen und Früchte, selbst die durch krankhafte Saftablagerung entstehenden Auswüchse an diesen Pflanzentheilen zu gebrauchen versteht, so kann von einer bestimmten Zeit, nach Tag und Stunde gerechnet, zum Einernten der gerbstoffhaltigen Vegetabilien keine Rede sein. Nur das oben Angegebene dient hier als allein maßgebendes Moment und werden demzufolge beispielsweise die zum Gerben zu benutzende Rinde der Pflanze am besten sofort nach begonnener Saftcirculation, das Reisig hingegen nach Vollendung derselben, die Blätter oft erst mit dem Eintritt der Blüthe, die Früchte hingegen nach vollendeter Reife, die Wurzel selbst aber oft während des Winterschlafes eingeheimst.

Die so gewonnenen tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien müssen nach geschehener Entnahme sofort in einen Zustand versetzt werden, welcher ein Umbilden ihrer Stoffe zum Nachtheil des Gerbers nicht zuläßt. Die zu gewinnenden gerbstoffhaltigen Vegetabilien dürfen durch die Art des Einerntens nicht leiden. Es wirkt jede Saftentziehung der einzuerntenden Pflanzentheile, hervorgerufen durch Schlag oder Druck, stets nachtheilig, und deuten beispielsweise die sogenannten „Klopfstellen" auf der inneren Seite der Rinde stets auf eine verschlechterte Qualität. Vgl. Neubrand „Die Gerbrinde 2c."

Jedes Auslaugen durch Näße oder Regen schwächt die gerbstoffhaltigen Vegetabilien in ihrem Tanningehalt ab; feuchtes, dumpfes, warmes Lagern während des Auftrocknens derselben muß ihre Proteïnkörper in Gährung versetzen und diese, wie den Tanningehalt endlich zum großen Nachtheil des Gerbers zerstören. Die zuletzt angeführten Schäden markiren sich an dem so verdorbenen Material durch die stark gebräunten, schmierig, selbst geschwärzt aussehenden, mit Schimmel reichlich überzogenen Bastschichten. Schnell aufgetrocknet, in völlig trockenem Zustande sind die zum Gerben dienenden, dem Pflanzenreich entnommenen Stoffe aufzuspeichern und dauernd zu bewahren.

Das so gewonnene Material bedarf jedoch für den Gebrauch des Gerbers noch weiterer Bearbeitung. Es muß zum Zweck des Auslaugens zerkleinert werden. Die Nothwendigkeit dieser Arbeit hat uns Hartig so recht vor Augen geführt. Es hat eben die Natur die für den Gerber brauchbaren Stoffe in den Vegetabilien in sogenannte Parenchymzellen eingelagert und diese durch Umlagerung stärkerer holzartiger Schichten um dieselben geschützt, so daß das Ganze eine geschlossene, oft sehr solide Masse bildet. Soll nun ein Auslaugen der vegetabilischen Gerbstoffe vor sich gehen, so

ist es nöthig, daß nicht nur die stärkeren Schichten derselben zerstückelt, diese in ihren Fasern auseinander gerissen, sondern auch die oft nesterweise daliegenden Kammern des Gerbmehles wie der übrigen Reservestoffe möglichst vollständig zertrümmert werden. Je kleiner die einzelnen Partikelchen, je wollig aufgedrehter die größere Holzfaser, je lockerer die ganze Masse des zu entlaugenden Vegetabils, um so vollkommener ihr Auslaugen und somit das Ausnutzen derselben für das Gerben.

Man läßt deshalb jetzt diese aufgetrockneten gerbstoffhaltigen Vegetabilien auf gut construirten Mühlen vor ihrem Auslaugen vermahlen und sucht dabei zweierlei zu vermeiden: Erwärmen des zu vermahlenden Gerbmaterials und jedes Verstauben seiner Mehlkörper. Tritt Erwärmen bei dem Vermahlen ein, ein Umstand, der auf stumpfen Steinmühlen mit feuchtem Material sich jeder Zeit einstellt, so zersetzt sich die Gerbsäure des so behandelten Stoffes, der letztere bräunt sich während des Erwärmens unter den Steinen und büßt dadurch wenigstens 2—3% und noch mehr seines Gerbsäuregehaltes ein.

Ebenso sind die Verluste zu beklagen, welche zufolge Verstaubens der feinen Mehltheilchen hervorgerufen, durch das mangelhafte Verfahren des Zerkleinerns eintreten. Hartig hat uns belehrt, daß die Körner des Gerbmehles in Zellencomplexen zu Massen unter einander in Rinde und Bastschicht verschmolzen seien. Werden diese Schichten gewaltsam, wie es z. B. bei dem Vermahlen der Rinde geschieht, zerrissen, so fällt aus ihnen das eingelagerte Gerbmehl und muß nothwendiger Weise, wenn nicht mit Vorsicht zurückgehalten, verstauben und so das Werthvollste des Gerbmaterials nutzlos verloren gehen.

Vermahlen auf eisernen Mühlen verhütet das Anwärmen des Mahlgutes; ebenso liefern die besseren derselben

ein stets gleichmäßig fein zerkleinertes Mahlprodukt. Da wo diese sogenannten „Kaffeemühlen" ihre Aufgabe nicht zur vollen Zufriedenheit verrichten, und die Steinmühlen den eisernen vorzuziehen; die letzteren vermahlen „feiner und gleichmäßiger", dabei „weicher und wolliger" das ihnen übergebene Gut.

Sogenannte Rodulateure verrichten dadurch, daß das zu zerstückelnde Vegetabil durch im Kreise sich drehende, ihm schraubenförmig entgegenstehende Sägeblätter zerrissen wird, eine noch ungleichmäßigere Arbeit und überlassen unzertheilte Stücke, wie halb zerrissene Brocken neben den zerrissenen Rindetheilen dem Gerber zur weiteren Verwendung.

Durch Stampfen das zu zerkleinernde Gerbmaterial bearbeiten zu wollen, gehört der Vergangenheit an; es war der erste Schritt, den die Empirie in dieser Hinsicht that, nachdem sie von dem Zerkleinern vegetabilischer Gerbmaterialien, wie es heute noch in Rußland geschieht, vermittelst des Dreschflegels Abstand genommen.

Die Art und Weise, wie der Gerber diese zerkleinerten tanninhaltigen Vegetabilien auf kaltem Wege in engster Berührung mit der zu gerbenden Haut auslaugt, sind jedem Fachgenossen bekannt und darin begründet, daß in den Gefäßen zwischen die aufgehäuften Häute entsprechend mehr oder weniger dicke Lagen zerkleinerter Gerbmaterialien gebracht werden, welche dort eine gewisse Zeit verbleiben und so durch allmählichen Austausch der das Ganze umspühlenden Flüssigkeit ihre Kraft an die zu gerbenden Häute abgeben. Weniger aber mag es zur Kenntniß gelangt sein, daß, während des so verlaufenden Gerbeprozesses und trotz der großen Zeitdauer desselben, die der Haut gegebenen zerkleinerten vegetabilischen Gerbmaterialien noch lange nicht vollständig auslaugen, ja selbst wiederholte kalte Wasseraufgüsse auf die

durch den Gerbeprozeß erweichten und in ihrem Tanningehalt abgeschwächten Vegetabilien ein gänzliches Auslaugen derselben schwer erreichen lassen.

Welches Quantum von Gerbstoff auf diese Weise in unsern Lohgerbereien vergeudet wird, namentlich, wo der Gerber sich kaum die Mühe giebt, die bereits zum Gerben benutzten tanninhaltigen Vegetabilien nochmals auszulaugen, entzieht sich unserer Berechnung, ist aber jedenfalls bedeutend genug, um hier näher darauf aufmerksam zu machen; fanden wir doch in der dem Lohberg zum Faulen übergebenen Weidenrinde einer Lederfabrik in der Nähe von Riga, nach der Müller'schen Analyse geprüft, noch 7—8%, während der Tanningehalt derselben Weidenrinde ursprünglich circa 12% betrug!

Aber nicht allein durch mangelhafte Ausnutzung dieser tanninhaltigen Vegetabilien werden dem Gerber Verluste bereitet, sondern auch durch die Vorgänge des Gerbeprozesses selbst geht dem Gerber von dem Gerbstoff seiner tanninhaltigen Vegetabilien bei der in Rede stehenden langsamen Methode des Auslaugens in unmittelbarer Berührung mit der zu gerbenden Haut ein sehr großer Theil desselben verloren. Genaue und öfter wiederholte Versuche haben festgestellt, daß unter diesen Verhältnissen 30 Pfd. trockene rohe Haut 40 Pfd. fertiges Sohlleder liefern und zur Herstellung desselben 180 Pfund Eichenrinde von 16% Tanningehalt nöthig sind.

30 Pfund rohe Haut haben
5 „ Abraum an Haar und Leimleder; es verbleiben

25 Pfund für die trockene Blöße,
15 „ also für deren Gewichtszunahme durch Aufnahme von Gerbstoff und anderen, sich in und an die Haut ablagernden Farb- und Proteïnstoff-Verbindungen.

180 Pfund Eichenrinde zu 16% ergeben an Tannin allein 28,8 Pfund; die Haut selbst absorbirte nur 15 Pfund; mithin 13,8 Pfund offenbarer Verlust, oder 47,91% des angenommenen Tanningehaltes.

Bei gekälkter Waare stellt sich dieses Verhältniß mit noch größerem Nachtheil für den Gerber heraus. Hier ergeben

30 Pfund rohe Haut
4 „ Abraum an Haar und Leimleder,

26 Pfund Blöße, und diese giebt 39 Pfund fertiges Leder; also 13 Pfund Gewichtszunahme bei einem Eichenrinde-Verbrauch von 180 Pfund zu 16% Tanningehalt, letzterer nach der Methode von Müller bestimmt.

Das Soll des fertigen Leders beträgt hier aber

26 Pfund rohe Haut
und 28,8 „ Tannin
Summa 54,8 Pfund.
wiegt aber nur 39,0 „
Es sind mithin 15,8 Pfund

allein des ermittelten Tanningehaltes nicht zur Wirkung gekommen, oder mit andern Worten 54,86% während des Gerbeprozesses verloren.

Diese Verluste sind begründet in der Art und Weise, wie man die tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien der Haut giebt, ferner, wie man das Auslaugen der ersteren in unmittelbarer Berührung mit der letzteren vornimmt, und endlich in den Vorgängen des sich langsam vollziehenden Gerbeprozesses selbst, bedingt durch stets voranschreitende Umbildung der dabei in das Spiel kommenden Stoffe.

Was die beiden zuerst genannten Punkte betrifft, so ist es einleuchtend, daß starke Lagen gerbstoffhaltiger Vegetabilien, zwischen die zu gerbenden Häute geschichtet, nur dadurch ihren Gerbstoffgehalt an letztere abgeben können, daß

die ihnen zugesetzte Flüssigkeit vermittelnd eintritt. Diese entzieht dem zum Gerben verwendeten Vegetabil die im kalten Wasser löslichen Stoffe, sowie auch die Gerbsäure, schwängert sich damit und führt dieselben nun auf endosmotischem Wege der Haut zu. Je stärker hierbei die einzelnen Schichten des zwischen den Häuten lagernden Gerbmaterials gegriffen wurden, desto längere Zeit ist erforderlich, um dasselbe durch den sich vollziehenden Austausch der Flüssigkeiten allmählich sich auslaugen zu lassen; je mehr der Tanningehalt aus ihnen schwindet, um so unvollkommener geht der Austausch von Statten, verlängert so die Vorgänge des Gerbeprozesses oft auf eine ungerechtfertigte Zeitdauer und führt endlich zu den uns bekannten Resultaten.

Diesem Uebelstande wollte man Abhülfe schaffen: man laugte daher das zum Gerben bestimmte Vegetabil nicht in unmittelbarer Berührung mit der zu gerbenden Haut aus, suchte hierbei nicht nur das erstere völlig zu erschöpfen, sondern auch die im Wasser lösbaren, den Vorgängen der Lederbereitung dienlichen Stoffe der tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien der Haut in Form von Extracten zu geben und so die Vorgänge des Gerbeprozesses zu begünstigen, auch das damit erzielte Fabrikat zu vervollkommnen.

Sind die Chemiker von Fach über die für ihre Zwecke beste Art und Weise des Auslaugens gerbstoffhaltiger Vegetabilien, wie wir gesehen, nicht einig, so gehen die Ansichten der Gerber über die größere Zweckmäßigkeit des einen oder andern von der Praxis adoptirten Auslauge-Verfahrens noch mehr auseinander. Die Praxis hat nur das bestätigt, daß Gerbereien, welche auf warmem Wege ihre tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien auslaugen, bei dieser Operation so viel wie möglich

nutzlose Zersetzung verhüten; welche die so gewonnenen trüben Extracte vor dem Gebrauch klären, diese Extracte dann, abgekühlt, zur **richtigen Zeit und am gehörigen Ort,** unter Beigabe **unzersetzter gährungsfähiger tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien,** der zu gerbenden Haut geben, ein Leder von vorzüglicher Güte bei hoher Gewichtszunahme und bei wirklicher Zeitersparniß liefern.

Die verschiedenen Wege des Auslaugens gerbstoffhaltiger Vegetabilien sind ihrem Princip nach auf zwei Methoden begründet: Entweder laugen sie das Material auf kaltem Wege aus, oder sie vollziehen diese Arbeit auf warmem Wege.

Die hierdurch erzielten Erfolge lassen sich theoretisch im Allgemeinen wie folgt kennzeichnen: Jedes kalte Auslaugen eines gerbstoffhaltigen Vegetabils wird in einer Weise vorgenommen, welche eine mehr oder weniger innigere Berührung desselben, sowie der gewonnenen Gerbbrühe, mit der atmosphärischen Luft bedingt, die Aufnahme freien Sauerstoffes zuläßt und so der Zersetzung Vorschub leistet, während bei einem Extrahiren auf warmem Wege das zuerst Gesagte vollständig vermieden, das Letztere dadurch aber behindert werden kann. Ferner ist ein Entlaugen vegetabilischer Gerbstoffe bis zur gänzlichen Erschöpfung auf kaltem Wege in der Praxis schwer durchzuführen; ebenso sind auch die Grenzen gesteckt, bis zu welchem Grad der Concentration sich diese tanninhaltigen Brühen auf kaltem Wege herstellen lassen.

Wird hingegen dasselbe Material auf warmem Wege unter Absperrung der atmosphärischen Luft zweckentsprechend behandelt, so löst sich nicht nur die in dem vegetabilischen

Gerbstoff enthaltene Gerbsäure unter den günstigsten Verhältnissen vollständig, sondern es stellt sich die so gewonnene wässerige Lösung in einer bedeutend höheren Concentration in Form von Extracten dar; gleichzeitig aber werden mit der Gerbsäure auch alle anderen, in heißem Wasser lösbaren Stoffe aus dem zu extrahirenden Vegetabil entführt und sind in der so gewonnenen Brühe enthalten. Besitzen nun diese mitgelösten Stoffe für die Haut nachtheilige Eigenschaften, so müssen sie aus den Brühen entfernt werden, und gelänge dies für Harze und Fette durch Auswaschungen, für Pflanzengallerte und Farbstoffe aber durch Fällung derselben mit für die Gerbsäure nicht nachtheiligen Stoffen.

Die technische Durchführung dieser verschiedenen Methoden des Auslaugens tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien näher zu beschreiben, ist nicht unsere Aufgabe. Wir verweisen auf das von uns darüber in der Gerber-Zeitung Nr. 35 des XIII. Jahrg. Geschriebene, wollen jedoch die Resultate der von uns vergleichsweise angestellten Versuche der verschiedenen Auslauge-Methoden kurz wiedergeben.

Es besaß der Auszug einer mit kaltem Wasser entlaugten, fein zermahlenen Eichenrinde von 10,25% Gerbsäuregehalt in seiner concentrirtesten Lösung nur einen Gehalt an Gerbsäure von 0,851%. Jeder Versuch, durch nochmaliges Ueberführen dieser kalten Brühe auf frischgemahlene Eichenrinde den Tanningehalt derselben zu erhöhen, mißlang. Ebenso haben wir gefunden, daß es nicht möglich ist, diese gerbstoffhaltigen Vegetabilien durch kalte Wasseraufgüsse vollständig auszunutzen. Der hierzu benutzte Deplacirungs-Apparat bestand aus einer in sich verbundenen Kette von acht Gefäßen, wo durch allmähliches Zuströmen

von kaltem Wasser auf den zumeist ausgelaugten vegetabilischen Gerbstoff ein gleiches Quantum Brühe dem jedesmal folgenden Gefäße zugeführt wurde, wodurch die Brühe, den in den Gefäßen befindlichen Gerbstoff durchströmend, sich proportional verstärkte und den Gerbstoff der Art entlaugte, daß die schwächste der Brühen nur 0,019% Gerbsäure enthielt.

Durch Versuche nach dem System von Allen und Warren, vergl. „The Allen & Warren Leaching Apparatus" Boston 1869, von uns durchgeführt, wurde das Auslaugen vegetabilischer Gerbstoffe vermittelst eines Sprenklers in einem Gefäße vorgenommen; es repräsentiren demnach selbstredend die über einander liegenden Schichten die einzelnen des vorhin angeführten Deplacirungs-Apparates, wodurch Erschöpfen der ganzen Masse in diesem einen Gefäße sich nicht so einstellt, wie es in den eben beschriebenen Deplacirungs-Apparaten vor sich geht.

Die Art und Weise, wie dieser Apparat arbeitet, ist darauf begründet, daß durch den Sprenkler in einer bestimmten Reihenfolge einzelne Tropfen der auszulaugenden Brühe über die zu entlaugenden Stoffe träufeln und sich hier, an jedes einzelne Partikelchen anhängend, zum Boden des Gefäßes senken. Abgesehen von der Unmöglichkeit eines bis zum Schluß der Operation gleichmäßigen Durchführens dieser Methode tritt der große Uebelstand ein, daß die hier arbeitenden Factoren der innigsten Berührung mit der atmosphärischen Luft ausgesetzt sind und ein Zersetzen der auszulaugenden tannin- und proteïnhaltigen Vegetabilien sich in einem erhöhten Maße einstellt, so daß dem Gerber viel höhere Verluste bereitet werden, als solches bei dem zuerst beschriebenen Deplacirungs-Apparate der Fall ist; ebenso kann im Verhältniß des zu verbrauchenden Wasser-Aufgusses nur ein

sehr geringes Quantum Brühe gewonnen werden, welches stark mit Gerbsäure geschwängert ist.

Das hydraulische Preß-Leach von James W. Jones gab noch schlechtere Resultate. Hier wird durch den Druck einer hohen Wassersäule die zu entlaugende Eichenrinde öfter vom Wasser in einem offenen Gefäß von unten nach oben durchspült und soll nach der Ansicht des Erfinders das zu entlaugende Vegetabil seinen Gehalt an Gerbsäure dadurch vollständig und schnell abgeben. Versuche haben uns gezeigt, daß dies nicht der Fall, und werden wir das gefundene Resultat später in Zahlen wiedergeben.

Was das Extrahiren auf warmem Wege betrifft, so sind Auskochungen, analog denen, wie sie der Chemiker vornimmt, in der Praxis eingeführt, haben jedoch den großen Fehler des öftern Wiederholens, um den so behandelten vegetabilischen Gerbstoff vollständig zu erschöpfen; bringen denselben, sowie die kochende Flüssigkeit in öftere Berührung mit der atmosphärischen Luft und geben selbstredend stets eine größere Quantität Flüssigkeit von geringerem Gehalt an Gerbsäure.

Anders verhält es sich, wenn hierbei die von Lipowitz angegebene Methode befolgt wird; nach dessen Angabe soll der einem wohlverschlossenen Gefäße feucht übergebene Gerbstoff vermittelst heißen Dampfes bei 121° C. und unter Absperrung der atmosphärischen Luft vollständig entlaugt werden und tritt hierbei die so gewonnene Flüssigkeit in Form von Extract ohne Zersetzung der Gerbsäure zu Tage.

Um zu ermitteln, wie sich die verschiedenen Methoden in ihren Erfolgen zu einander verhalten, wurden folgende Versuche von uns durchgeführt und nachgenannte Zahlen unter Anwendung der Löwenthal'schen Methode und unter Beihülfe des Dr. Muck festgestellt.

Fein gemahlene Eichenrinde, an der Mosel gewachsen, bester Qualität, e

Im Laboratorium des Dr. Muck:	in 2	Stdn.	Arbeitszeit;	1	Ltr. Flüss
Im Deplacirungs-Apparat:	in 6	"	"	3	"
Nach der Methode von Allen u. Warren:	in 8	"	"	5	"
Nach der Methode von James W. Jones:	in 3	"	"	10	"
Durch Kochen per Dampf im offenen Gefäß:	in 3	"	"	6	"
Bei 2 Atmosphären Dampfdruck unter Absperrung der atmosphärischen Luft entlaugt nach der Methode von Lipowitz:	in $1^1/_2$	"	"	$1^1/_2$	"

Ist diejenige Methode des Extrahirens für den Gerber die beste, durch welche in dem geringsten Quantum Flüssigkeit der größte Theil von dem Gehalt der Gerbsäure, welche das entlaugte gerbstoffhaltige Vegetabil besaß, gewonnen wird, so ist die Palme des Sieges hier der Lipowitz'schen Methode zuzusprechen.

In der bereits erwähnten Brochüre von C. Neubauer „über die quantitative Bestimmung des Gerbstoffgehaltes der Eichenrinde" theilt derselbe mit, daß sämmtliche Auslaugungsversuche in dem Papin'schen Digestator geringere Resultate geliefert haben, als diejenigen, welche mit der Real'schen Presse und dann erfolgter Abkochung des ausgepreßten Rückstandes erzielt wurden. Uns hat Erfahrung gelehrt, daß es sich für die Praxis am besten bewährt, die Gerbmaterialien in Deplacirungs-Apparaten zu behandeln; hierbei nur die am meisten ausgelaugten abzukochen, dann die abgekochte und trocken gepumpte Masse nochmals vor dem Wegwerfen mit dem Sprenkler zu bearbeiten. Sollen ganz starke Extracte geliefert werden, so gelingt dies nur unter Benutzung eines Apparates, ähnlich dem sogenannten Strohkocher.

Sind uns die Vortheile bekannt geworden, welche gut bereitete und richtig verwendete Extracte dem Gerber gewähren, so müssen wir darauf aufmerksam machen, daß diese Vortheile zum großen Theil schwinden können, wenn man sich statt des so bereiteten, selbst gewonnenen Extractes des stark eingedickten oder gar bis zur Consistenz aufgetrock-

der Löwenthal'schen Methode, auf ihren Gerbsäuregehalt geprüft:

Es waren derselben entzogen:											10,25 %
tes Ltr. enthielt	0,851 %	letztes Ltr.	0,019 %	Gerbsäure.	Im	Ganzen	entzogen				8,77 „
„ „	0,836 „	„ „	0,030 „	„	„	„	„	„	„		8,27 „
„ „	0,796 „	„ „	0,035 „	„	„	„	„	„	„		7,81 „
„ „	0,925 „	„ „	0,010 „	„	„	„	„	„	„		9,87 „
e 1½ Ltr. enthielten	1,114 %	Gerbsäure.	Aus	der	Eichenrinde	waren	gewonnen				10,34 %

neten Extractes bedient, wie derselbe als Eichen-, Weiden-, Hemlock-, Knoppern-, Galläpfel- und andere bis zur Syrupsdicke eingekochte Extracte, oder in fester Form als Catechu, Gambier u. s. w. in den Handel kommt. Hier muß die Unkenntniß des ursprünglichen Rohmaterials, aus welchem der Extract bereitet, ferner die Art seiner Bereitung und der so oft vorkommende Betrug dem Gerber Vorsicht anempfehlen.

Versuche, die Güte und Brauchbarkeit des zum Kauf ausgebotenen Extractes durch oberflächlich vorzunehmende Untersuchungen bestimmen zu wollen, liefern für den Gerber keine haltbaren Resultate, da oft dem Extract gährungswidrige Stoffe beigemengt sind, welche jede Untersuchung auf seinen Gerbsäuregehalt von vorn herein fälschen. Das allein Richtige ist, daß der Gerber durch praktische Anwendung der im Handel vorkommenden Extracte die Wirkung derselben kennen lernt; allerdings eine oft zeitraubende und dabei gewöhnlich kostspielige Aufgabe. Sind die Extracte gut, enthalten sie keine durch Fälschung aufgenommenen Stoffe, sind sie unzersetzt, frei von Essigbildnern, ist ihr Gehalt an Farbstoff ein geringer, so werden sie sich, was ihren Tanningehalt anbelangt, ebenso gut in der Gerberei bewähren wie jedes andere tanninhaltige Vegetabil; Sache des Gerbers ist es dann, ihre richtige und zeitgemäße Verwendung bei Herstellung seiner Leder eintreten zu lassen.

Es ist bekannt, daß man sich mit dem von der lebenden Pflanze natürlich erzeugten Gerbstoffe nicht begnügen will;

man will auch andere der Pflanze zu entziehenden Stoffe zum Gerben benutzen und versuchte es, aus vegetabilischen Körpern der heutigen wie einer längst untergegangenen Flora sich einen künstlichen Gerbstoff herzustellen. Ermuntert durch die Erfolge in der Bereitung künstlicher Farbestoffe aus einer vorweltlichen Vegetation, aus den Kohlen, dem Torf und ihren Destillaten, glaubte man mit Sicherheit darauf rechnen zu können, aus diesen wie aus andern Fetten und ätherischen Oelen auch einen künstlich erzeugten Gerbstoff bereiten zu können.

Es bildet sich nämlich durch die Einwirkung von Mineralsäuren, namentlich der Schwefel- und Salzsäure, auf Fette, ätherische Oele und Harze ein Produkt, welches die Eigenschaft besitzt, in einer wässerigen Eiweiß- oder Leimlösung Niederschläge zu bilden, ebenso die rohe Haut, doch nicht zu technischen Zwecken im Allgemeinen verwendbar, in den Zustand eines Gegerbtseins überzuführen; jedoch gelang es noch nicht der Chemie, das so geschaffene Produkt in seinen Elementen so zu componiren, daß dieser sogenannte künstliche Gerbstoff nicht nur in seiner Zusammensetzung, sondern auch in seiner Wirkung auf thierische Hautgebilde der natürlichen Gerbsäure gleichkommt.

Ueber die Bereitungsweise dieses künstlichen Gerbstoffes existiren mancherlei Recepte, welche ausführlich in Dingler's „Polyt. Journal", in Büchner's „Neueste Entdeckungen über die Gerbsäure" und in andern Fachblättern aufgezeichnet sind; namentlich ausführlich ergeht sich Büchner über die damit angestellten Untersuchungen. Ohne dieselben näher aufzuführen, bemerken wir, daß Büchner in dem angeführten Werk die Ueberzeugung ausspricht:

> „daß die natürliche Gerbsäure und der künstliche Gerbstoff nichts mit einander gemein haben und himmelweit von einander ver-

schieden sind, und der Hauptunterschied beider gerade in dem mit Leim gebildeten Niederschlag beruht",

eine Thatsache, wohl geeignet, jedem denkenden Forstmanne die Cultur gerbstoffhaltiger Vegetabilien, namentlich der „Eichenrinde", dringend zu empfehlen.

Wir wenden uns jetzt denjenigen Gerbestoffen zu, welche befähigt sind, durch die Vorgänge des Gerbeprozesses die Eiweißkörper der Haut mit Ausschluß der Möglichkeit gleichen Einwirkens auf die leimgebende Substanz chemisch umzuwandeln, und beginnen mit der Betrachtung derjenigen Stoffe, welche in der Weißgerberei allgemein praktische Verwendung finden.

Es sind der Alaun und das Kochsalz. (Die übrigen Bestandtheile der sogenannten Nahrung gehören nicht hierher.)

Wie bekannt, sind die Thonerdeverbindungen für den Weißgerber von großer Wichtigkeit.

Das Oxyd des Aluminiums ist die Thonerde oder Alaunerde Al_2O_3. Ihr Vorkommen im Mineralreich ist selten rein; künstlich dargestellt durch Ausfällen einer Alaunlösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, Auswaschen mit kochendem Wasser und Trocknen in der Glühhitze, ist die Thonerde ein weißes, geruch- und geschmackloses Pulver, das nur im Knallgasgebläse schmilzt, in starken Säuren erst nach längerer Digestion, im Wasser aber gar nicht löslich ist.

Die aus einer Alaunlösung gefällte Thonerde ist ein Hydrat und hat die Formel Al_2O_3. 3 HO. Die Thonerde bildet nicht blos als Basis Salze mit den entsprechenden Säuren, sondern kann sich mit starken Basen auch als Säure verbinden; die zuletzt genannten Verbindungen heißen dann

„Aluminate". Aber nur die ersteren haben für den Gerber Wichtigkeit; sie zeichnen sich durch einen süßlichen, hinterher zusammenziehenden Geschmack aus und sind folgende:

Die neutrale schwefelsaure Thonerde Al_2O_3. $3\,SO_3 + 18\,HO$ krystallisirt nur schwierig in perlmutterartig glänzenden Blättchen und löst sich in 2 Theilen Wasser auf. Man bereitet sie aus Thon mit concentrirter Schwefelsäure und wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, z. B. Kaolin. In der Natur findet sich dasselbe Salz vor und wird von den Mineralogen „Haarsalz" genannt.

Die schwefelsaure Thon- oder Alaunerde ist in ihren Doppelsalzen mit den schwefelsauren Alkalien von besonderer Wichtigkeit. Diese Doppelsalze führen im Allgemeinen den Namen Alaun: gewöhnlich aber versteht man unter Alaun das Doppelsalz von schwefelsaurer Alaunerde mit schwefelsaurem Kali. Die Herstellung dieser Doppelsalze ist eine leichte: eine Vermischung beider Salzlösungen, aus welcher Mischung beim Verdampfen das Doppelsalz auskrystallisirt.

Der Kali-Alaun $KO.\,SO_3 + Al_2O_3.\,3\,SO_3 + 24\,HO$ löst sich in 18,4 Theilen kaltem Wasser auf, braucht hingegen nur 0,75 Theile kochendes Wasser zu seiner Lösung. Beim Erkalten scheidet sich der Alaun in schönen Octaëdern aus, deren Ecken zuweilen durch Würfelflächen abgestumpft sind. Man nennt denselben octaëdrischen Alaun. Soll der Alaun in Würfelform auskrystallisiren, so ist es nöthig, die bei 50° C. gesättigte Alaunlösung mit kohlensaurem Kali zu versetzen, wobei ein Niederschlag von basisch-schwefelsaurer Thonerde entsteht, der beim Umschütteln wieder verschwindet. Läßt man die Lösung wieder erkalten, so krystallisirt der Alaun unverändert in seiner Zusammensetzung, aber in Gestalt von Würfeln; man nennt ihn dann „cubischen Alaun." Dieser in Würfeln krystallisirte Alaun führt kein Eisen und wird deshalb im Handel mehr schätzt, da die Form des

cubischen Alauns als Beweis seiner Reinheit gilt. Beim Erwärmen schmilzt der Alaun in seinem Krystallwasser und erstarrt zur glasartigen Masse. Stärker erhitzt, verliert er das Krystallwasser, bläht sich zur porösen Masse auf und heißt dann „gebrannter Alaun;" bei stärkerer Hitze entweicht Sauerstoff und schweflige Säure und Thonerde nebst kohlensaurem Kali bleiben zurück.

In der Natur kommt der Alaun zuweilen ausgewittert aus Thon- und Alaunschiefer im Krater der Vulkane, in Braunkohlengehängen und in der Nähe von Erdbränden vor. Seine künstliche Darstellung geschieht aus Alaunerzen, aus Thon und aus Kryolith.

Der Ammoniak-Alaun hat die Formel

$$NH_4O.\ SO_3 + Al_2O_3\ 3SO_3 + 24\,HO.$$

und besitzt gleiche Eigenschaften und Verwendung wie der Kali-Alaun. Derselbe wird dem letzteren wegen des hohen Preises des Kali, namentlich aber wegen seines größeren Thonerdegehaltes vorgezogen.

Der Natron-Alaun $NaO.\ SO_3 + Al_2O_3. + 24\,HO$ gebraucht nur 2,14 kaltes und gleiche Theile kochendes Wasser zu seiner Auflösung; die letztere krystallisirt beim Abdampfen nicht, sondern erstarrt zur krystallinischen Masse. Man kann ihn deshalb so nicht aus einer unreinen Mutterlauge ausscheiden und müßte ihn, soll er rein sein, immer aus eisenfreiem Material bereiten.

Es ist für die Herstellung vieler Fabrikate alaungaren Leders unbedingt nöthig, sich hierzu eines wo möglich ganz eisenfreien Alauns zu bedienen, da das mitgeführte Eisen Schattirungen hervorruft, welche die Reinheit des Farbentones weißer oder couleurter alaunirter Leder beeinträchtigen. Man hat deshalb folgende Probe in Anwendung gebracht, welche das Vorhandensein von Eisen im Alaun constatirt.

Nach Runge wird in eine Auflösung, welche auf 1 Loth

blausaures Kali 200 Loth Wasser enthält, ein Stück des zu prüfenden Alauns geworfen. Bleibt die Farbe der Oberfläche des Alauns unverändert, so ist der Alaun eisenfrei; zeigen sich hingegen blaue Flecke, so ist der Alaun eisenhaltig.

Ebenso bekannt ist, daß der Alaun das Kupfer auflöst und, in kupfernen Gefäßen gekocht, schmutzt, namentlich Schattirungen in den Farbentönen hellerer Farben hervorbringt.

Noch wollen wir eine Verbindung der Alaunerde mit der Chlorwasserstofffäure erwähnen, welche für den Gerber von Interesse sein kann, nämlich die Lösung der Alaunerde in Chlorwasserstofffäure, das Chloraluminium, welches beim Verdunsten im luftleeren Raume zerfließliche Krystalle von der Formel $Al_2 Cl_3 + 12HO$ absetzt. Die Alaunerde wird allerdings vom Chlor allein nicht angegriffen; ist aber gleichzeitig Kohle vorhanden, welche sich mit dem Sauerstoff der Alaunerde zu Kohlenoxyd vereinigt, so findet diese Verbindung von Chlor mit dem Aluminium statt.

Der zweite Stoff, dem wir in der Weißgerberei bei der Herstellung der Leder begegnen, ist das Kochsalz.

Das Chlornatrium Na Cl, unser gewöhnliches Kochsalz, krystallisirt in Würfeln, welche, wenn sie rasch auscrystalliſiren, sich in Form vielseitiger Pyramiden aneinander legen.

Wir haben das Chlornatrium bereits als „Steinsalz" kennen gelernt. Dort wurde es in einem weniger reinen Zustande verlangt, da es nicht zum Gerben, sondern nur zum Erweichen und Conserviren der rohen Haut seine Be-

nutzung fand. Bekannt ist, daß das Steinsalz sich in der Natur meistens mit Gyps und andern Mineralien gemengt vorfindet und daß sich häufig Eisenoxyd in seinen Spaltungsrichtungen mit einlagert. Die Benutzung des Steinsalzes in der Weißgerberei ist somit in der Praxis nicht zulässig, wo Reinheit des Materials verlangt wird, und bedient man sich statt dessen des Kochsalzes. Das Kochsalz ist im kalten Wasser fast ebenso leicht löslich, wie im warmen, und lösen 100 Theile kaltes Wasser 36 Theile Chlornatrium.

Welche Verbindungen das Kochsalz mit dem Alaun einzugehen im Stande ist, wie diese Stoffe allein angewendet oder vereint in der Weißgerberei zur Geltung kommen, das wurde bereits früher ausführlich mitgetheilt und nachgewiesen.

Bestandtheile der sogenannten „Nahrung."

Das Eigelb ist nach Gobley's Untersuchungen zusammengesetzt aus

Wasser	51,486
Albumin (Vitellin)	15,760
Margarin und Olein	21,304
Cholsterin	0,438
Oel und Magarinsäure	7,226
phosphorsaures Glyceryloxyd	1,200
Chlorammonium	0,034
Chlorkalium, Chlornatrium und schwefelsaures Kali	0,277
phosphorsaurer Kalk, Magnesia	1,022
Extractiv-Materien und Milchsäure	0,400
Farbstoffe und stickstoffhaltige Substanz	0,853
	100,000

Wie wir erfahren, ist für den Weißgerber der Gehalt an Eieröl in dem Eigelb von hoher Wichtigkeit, einmal des Oeles, anderseits der Form wegen, in welcher das Oel in den Eiern als Emulsion niedergelegt ist. Die Natur hat in dem Hirn der Thiere, welches gleich dem Eigelb von dem Weißgerber benutzt wird, ähnliche Verbindungen geschaffen.

Das Gehirn der Thiere besteht nach Vaquelin aus:

Eiweiß	7,00		
Hirnfett	5,23	Stearin	4,53
		Elain	0,70
Phosphor	1,50		
Fleischextract	1,12		
saurem phosphorsaurem Kali phosphorsaurem Kalk Bittererde und Schwefel	5,15		
Wasser	80,00		
	100,00		

Es ist bekannt, daß die Praxis sich für diese Fettemulsion noch keinen Ersatz aneignen wollte und deshalb gezwungen ist, sich in den Besitz des Eigelbs zu setzen, selbst zu einer Zeit, wo Eier selten sind. Man hat deshalb auf Mittel gesonnen, das Eigelb zu sammeln, wo und wann Eier reichlich zu haben sind, und das Eigelb für sich allein zum Gebrauch der Weißgerbereien aufzuheben. Um dies zu erreichen, wird das Eigelb mit Bestandtheilen der sogenannten Nahrung, mit Kochsalz und Mehl zusamengeknetet und dann getrocknet. Augier und Robert nehmen auf ¾ Pfund Eigelb ½ Loth Salz und 2 Loth Weizenstärke, reiben alles durcheinander, formen Täfelchen daraus und trocknen dieselben an der Luft. Nach Mosselmann bedient man sich zur Conservirung des Eigelbs eines Zusatzes von 5% stark concentrirtem, neutralem, schwefligsaurem Natron zu dem frischen Eigelb und hebt das Ganze wohl verschlossen an einem kühlen Orte auf.

Noch sei hinzugefügt, daß man, um die rothgelbe Farbe des Eieröls, welche die weiße Farbe des fertig gegerbten Leders ins Gelbliche ziehen würde, angenehm zu nüanciren, der Alaunlösung etwas schwefelsaure Indigoauflösung beizufügen pflegt.

Das Mehl ist der letzte zu dieser Gruppe gehörende Stoff.

Der Weißgerber bedient sich zur Herstellung seiner alaungar zu machenden Leder vorzugsweise des Weizenmehls.

Das Weizenmehl, dessen Zusammensetzung der Frucht des Weizens entspricht, ist dem Gerber nicht als Mehl besonders werth, sondern das Auftreten des darin enthaltenen Klebergehaltes verleiht ihm hier seine Wichtigkeit. Wir wissen, daß nur die Verbindung des Kleberstoffes mit der Thonerde dem alaungar zu machenden Felle die „satte Gare" giebt und der Kleber nur im suspendirten Zustande der Haut zugänglich ist. Knapp hat dies an der Analogie, welche zwischen dem Stärkegehalt und dem Kleber des Mehles, der plastischen Thonerde und des durch die Salze der Metalloxyde $M_2 O_3$ geschaffenen Seifschlammes besteht (vergl. „Ueber Gerberei und Leder" von Dr. Fr. Knapp), treffend nachgewiesen. Deshalb wird der Kleber, dessen Eigenschaften wir ebenfalls früher kennen lernten, in der Form des Mehles genommen, wird im Weizenmehl verbraucht, weil Weizenmehl den größten Bestand an Kleber mit sich führt.

Nach Hermbstädt hat der Weizen bis 36,68 % wasserfreien Kleber, während der Hafer 19,05 %, die Gerste 14,96 % und der Roggen nur 13,3 % besitzen.

Knetet man Weizenmehl mit wenig Wasser zu einem

steifen Teig und läßt auf diesen einen feinen Wasserstrahl fließen, so führt dieser allmählich alles Stärkemehl in aufgeschlemmter Form fort, und der Rückstand ist in seiner zähen klebrigen Beschaffenheit der Kleber. In den Stärkemehlfabriken wird derselbe im Großen gewonnen und kann zu fernerer technischer Benutzung von dort bezogen werden.

Es treten uns jetzt die Stoffe entgegen, welche die sogenannte Metallgerbung herbeiführen.

Sämmtliche Salze der Metalloxyde M_2O_3 besitzen in hohem Grade die Fähigkeit, auf die Eiweißkörper der rohen Haut coagulirend einzuwirken, jedoch die wenigsten sind im Stande, hiedurch auch nur ein annähernd brauchbares Leder zu schaffen.

Von den wenigen sind es wieder nur einzelne, namentlich die Salze der Thonerde, des Chromoxyds und des Eisenoxyds, welche dies für sich allein ermöglichen; jedoch selbst hier wirkt die saure Reaction der zuletzt genannten Stoffe stets nachtheilig auf das durch sie geschaffene Fabrikat. Deshalb suchte man diese Salze in ihrem Säuregehalt vor dem Gebrauch durch Zusätze von Soda abzuschwächen; man ließ sie ferner in ihrer unlöslichen Verbindung auf die Maschen des groben Fasernetzes der eigentlichen Lederhaut durch Seife niederschlagen. Bezüglich des zuletzt Gesagten sei bemerkt, daß man die Salze der Metalloxyde in ihrer Verbindung mit der verlangten Säure darstellt, ferner daß die Verbindung der Fettsäure mit der stärkeren Basis Seife heißt, die Seifenbildung oder die Verseifung der Fette aber durch die Einwirkung der anorganischen Basen auf die Fette erfolgt und darin besteht, daß sich die anorganischen Basen mit den Fettsäuren verbinden und die organische Basis, Glyceryloxyd als Hydrat oder Glycerin ausscheidet.

Die harten Seifen enthalten Natron, die weichen Seifen oder Schmierseifen Kali; sie sind ferner um so härter, je mehr Margarin- oder Stearinsäure, und um so weicher, je mehr Oelsäure sie enthalten. Die Seifen der Erden und Schwermetalle sind nur im Wasser und Weingeist löslich, während die alkalischen Seifen sich in klarem Wasser lösen. Wird diese lösliche Seife dem Salze oben angeführter Metalloxyde zugesellt, so verwandelt dieselbe sich aus der löslichen in die unlösliche Verbindung und schlägt sich als solche im gegebenen Falle nicht nur in der Haut, sondern auch außerhalb derselben nieder.

Um vollständig zu sein, wollen wir noch der Carbolsäure wie der Pikrinsäure gedenken, obgleich deren Verwendung zur Herstellung von Leder in der Praxis noch wenig Anklang gefunden.

Die Carbolsäure, auch Phenylsäure genannt, hat die Formel $C_{12}H_6O_2$ und wird im Großen aus dem Steinkohlentheer dargestellt. Man sammelt die zwischen 150° und 200° R. übergehenden Theile des Steinkohlentheeröls für sich, versetzt sie mit concentrirter Kalilauge, in welcher die Carbolsäure sich löst und scheidet durch Zusatz von Salzsäure aus der Lösung die Carbolsäure ab, welche man durch Destillation über Chlorcalcium wasserfrei erhält. Sie krystallisirt in farblosen, langen Nadeln; im Wasser ist sie schwer, in Essigsäure leicht, in Alkohol und Aether aber in jedem Verhältniß löslich. Bei der Bereitung alaungarer Leder richtig angewendet, giebt sie dem fertigen Fabrikat einen überaus derben Griff und vermindert die nachtheiligen Folgen eindringender Nässe.

Wird die Carbolsäure der gelinden Einwirkung der Salpetersäure übergeben, so verwandelt sich die erstere zuerst in Nitrophenylsäure, dann in Binitrophenylsäure und zuletzt in Trinitrophenylsäure oder Pikrinsäure HO. $C_{12}H_2(NO_4)_3O$. Diese ist außerdem ein gewöhnliches Oxydationsprodukt organischer Stoffe und entsteht aus Salicin, Indigo, bituminösem Torf, Harzen u. dgl., krystallisirt in hellgelben, glänzenden Blättchen und ist im kalten Wasser schwerer im heißen dagegen leicht löslich. Die Carbolsäure, wie die Pikrinsäure, besitzen beide das Vermögen, nur das Albumin gerinnen zu machen; auf die leimgebende Substanz üben sie keinerlei Einfluß; ebenso könnnen beide die gelöste leimgebende Substanz durch Selbstausscheidung wohl trüben, aber nie die erstere fällen oder gar sich chemisch zur unlöslichen Masse mit derselben verbinden.

Wir kommen jetzt zu denjenigen Stoffen, welche bei der Herstellung der Fettgarleder benutzt werden. Wie bekannt, sind es namentlich die festen und flüssigen Fette des Thierreiches unter Hinzuziehung empyreumatischen Oeles in Form des Birkentheers, die uns hier begegnen.

Die Fette besitzen das Gemeinschaftliche, daß sie alle im kalten und heißen Wasser unlöslich sind, sich aber in Aether lösen, erwärmt ölartige Flüssigkeiten darstellen, auf Papier einen durchsichtigen, beim Erhitzen nicht wieder verschwindenden Fleck erzeugen, durch Erhitzen sich nicht unverändert überdestilliren lassen, sondern Zersetzungen erleiden, sämmtlich leichter sind als Wasser und im reinen Zustande keine Reaction auf Pflanzenfarben zeigen (Neutralfette).

Vergl. Dr. P. Bolley's „Handbuch der chemischen Technologie": Das Beleuchtungswesen.

Alle natürlich vorkommenden Fette sind Gemische salzartig zusammengesetzter Körper, d. h. es lassen sich in ihnen verschiedene organische Säuren und Basen nachweisen. Die hierher gehörigen, für den Gerber wichtigsten Fettsäuren sind: die Palmitinsäure $C_{32}H_{32}O_4$, ferner die Stearinsäure $C_{36}H_{36}O_4$ und die Oelsäure $C_{36}H_{34}O_4$. Sie sind es, welche an ihre Fettbase, das Glycerin $C_6H_8O_6$, gebunden, im Thier- und Pflanzenreiche am meisten vertreten sind. Je mehr Palmitin- oder Stearinsäure den Fetten beigegeben, um so fester ihre Consistenz, und daher der Unterschied zwischen den Talgarten und dem flüssigen Thierfett.

Der Rindertalg ist die beim Hornvieh in der Bauchhöhle, im Netze und in der Umgegend der Nieren reichlich abgelagerte Fettmasse. Es enthält im ausgelassenen Zustande als Talg $^3/_4$ festes Fett, namentlich Stearin, und $^1/_4$ flüssiges Olein. Das Fett der Wiederkäuer zeichnet sich eben durch größere Härte von den Fetten der übrigen Thierarten aus und heißt deshalb Talg. Der reine Hammeltalg ist härter und weißer als der Rindertalg, nimmt jedoch sehr bald einen scharfen Geruch an, der von der Erzeugung einer Fettsäure herrührt. Klauenfett wird durch das Auskochen der unteren Theile der Schenkelknochen des Hornviehes gewonnen und besteht fast nur aus Olein. Ebenso ist das Roßfett, welches namentlich aus dem Kamm, den Schenkelknochen und aus den Bauchparthien des Pferdes gewonnen wird, sehr dünnflüssig und enthält reichlich Olein.

Der Talg kommt oft im gefälschten Zustande in den Handel, und zwar werden fein zertheilte fremdartige Bestandtheile, wie Schwerspat u. dgl., zugesetzt. Zur Ermittelung des Betruges ist nur das Schmelzen eines Stückchens im Reagensgläschen und langsames Erkalten erforderlich; es setzen sich die beige-

mengten fremden Bestandtheile aus dem erstarrenden Talg ab und weisen die Fälschung nach.

Wie sich die Säuren der salzartig zusammengesetzten Stoffe zu den Gebilden der rohen Haut verhalten, welche chemische Verbindung die ersteren mit den Albuminaten einzugehen im Stande sind, ist bereits ausführlich mitgetheilt.

Wir gedenken nun noch des Birkentheeröls, das durch trockene Destillation aus der Rinde der Birke gewonnen, welche bis 50 % liefert, zu den empyreumatischen oder brenzlichen sauerstofffreien ätherischen Oelen gehört und mit dem Terpentin- und Wachholderbeeröl = $C_{20} H_{16}$ isomer ist. Theergalle, Holzessig und andere essigsaure Verbindungen verunreinigen dasselbe, lassen es aber dennoch an der Luft durch Sauerstoffaufnahme verharzen. Durch diese Eigenschaft, welche den vorgenannten Fetten abgeht, ist es möglich, daß die elastischen Stränge der eigentlichen Lederhaut sich, wie wir es erfahren, mit den Oxydationsprodukten der Brandöle in der fettgar gemachten Haut mechanisch überziehen.

Es sind bisher diejenigen Stoffe vorgeführt, deren sich die Praxis vorzugsweise bedient, um durch den Prozeß des Gerbens die rohe Haut zu Leder umzuwandeln, und die wir mit dem Namen „Gerbstoffe" bezeichnen. Wie wir sehen, gehören dieselben allen drei Reichen der Natur an; dennoch schwindet durch ihr Verhältniß zum Gerbeprozeß das Befremdende dieses mannigfaltigen Vorkommens, verliert sich das Auffallende der Verschiedenheit ihrer chemischen Zusammensetzung, klärt sich das Räthselhafte ihrer gleichen Wirkung bei ihren sonst so verschiedenen Eigenschaften auf, wenn

man bedenkt, daß ein Band es ist, welches so heterogene Stoffe, wie Gerbsäure, Salze der Metalloxyde M_2O_3 und Fette zu gleicher Wirkung vereint. Es ist dies die gemeinschaftliche Fähigkeit dieser Stoffe:

> ein **Coaguliren der Eiweißkörper** hervorzurufen, diese Gebilde in der rohen Haut chemisch umzuwandeln, einer fäulnißwidrigen Verbindung entgegenzuführen und durch den Prozeß des Gerbens die rohe Haut zu Leder umzuformen.

Mit vollem Rechte haben wir alle Stoffe, welche befähigt sind, die rohe Haut durch den Prozeß des Gerbens zu einem brauchbaren Leder umzuwandeln, Gerbstoffe genannt. Die rohe Haut ohne allen Gerbstoff gerben wollen, gehört zu den Unmöglichkeiten. Dr. Frdr. Knapp irrte, als er die von ihm gemachte Metamorphose der in absolutem Alkohol oder Schwefeläther behandelten reingemachten Blöße als „in der That ein Leder ohne allen Gerbstoff" hinstellte. In seiner Broschüre „Natur und Wesen der Gerberei", Seite 24, sagt er: „Da zu einer chemischen Verbindung wenigstens zwei Dinge gehören, so schließt die Verwandlung der Haut durch Weingeist in Leder völlig aus, die Gerbung als das Ergebniß einer chemischen Verbindung anzusehen".

Man übersah hierbei nur, daß die beiden Factoren zu einer chemischen Verbindung in den Eiweißkörpern der Haut und im Weingeist oder Aether gegeben waren, und ließ ferner außer Acht, daß das Eiweiß durch Weingeist oder Aether zum Gerinnen gebracht wird, selbstredend also die in der Haut eingelagerten Eiweißkörper, mit Weingeist oder Aether zweckentsprechend behandelt, coaguliren, d. h. sich chemisch umwandeln und die Haut in einen Zustand des Gegerbtseins hinüberführen.

Diesen Gerbstoffen folgen diejenigen Stoffe, welche nicht durch chemisches Umwandeln von Hautgebilden, wohl aber durch mechanisches Ueberziehen derselben mit den Produkten ihrer Oxydation die rohe Haut in Leder überführen. Wir begegnen denselben bei der Herstellung sämischgarer Leder. Die Praxis hat sie fast ausschließlich dem Thierreich entnommen, und zwar als Thran und flüssiges Fett der Fische und Säugethiere. Jedes vegetabilische Fett trocknet auf und würde, abgesehen von der größeren Schwierigkeit des Entfettens der Haut, diese durch das Eintreten allzu heftiger Oxydation bei ihrer Herstellung auch erhitzen und hart machen. Vgl. Encyclopédie-Roret, Chamoiseur.

Der Thran wird aus der Leber des Dorsches und der Leber und dem Speck der Wale, Robben, des Kabeljau und anderer Seethiere durch Auslaufenlassen oder Ausbraten gewonnen und unterscheidet sich demnach in seiner Abstammung und Gewinnung durch Farbe, Geruch und Reinheit. Der aus den Lebern von selbst zuerst ausfließende Thran ist der reinste und kommt unter dem Namen „hellblanker Leberthran" in den Handel. Beginnende Fäulniß zerstört die Leber, aber es fließt noch immer Thran von derselben ab, den man „braunblanker Leberthran" heißt, während die dritte Sorte, durch endliches Ausbraten der Leberreste und des Speckes gewonnen, „brauner Leberthran" genannt wird.

De Jongh hat über diese drei Thransorten die sorgfältigsten Analysen angestellt und gefunden, daß die Hauptmasse des Thranes aus ölsaurem und margarinsaurem Glycerin besteht, aber auch freie Buttersäure, Essigsäure und Gallenbestandtheile, ferner Villifellinsäure, Bilifulvin, Cholinsäure und freie Salze enthält.

Der hellblanke Leberthran ist goldgelb, von nicht

unangenehmem Geruch, nicht bitterem Fischgeschmack und schwachsaurer Reaction; sein specifisches Gewicht = 0,923 bei 17,5° C.

Der braunblanke Leberthran hat eine dem Malagawein ähnliche Farbe, einen nicht unangenehmen Geruch, jedoch einen bittern Fischgeschmack und schwachsaure Reaction; sein specifisches Gewicht = 0,924 bei 17,5° C.

Der braune Leberthran ist dunkelbraun, erscheint bei durchfallendem Lichte grünlich, hat einen unangenehmen brenzlichen Geruch und Geschmack und schwachsaure Reaction; sein specifisches Gewicht = 0,929 bei 17,5° C.

Der hellblanke Leberthran, aus Dorsch- und Kabeljaulebern durch freiwilliges Ausscheiden frisch gewonnen, ist für die Fertigstellung sämischgarer Leder der beste, während die zuletzt genannte Sorte, der braune Leberthran, aus den Abfällen faulender Lebern, Wal- und Seehundsspeck durch Kochen bereitet, zur Fabrikation guter Waare nicht tauglich erscheint. Der aus allen drei Sorten gemengte Thran ist im Anfang, im frischen Zustande, schwer zu beurtheilen, wird jedoch durch längeres Lagern zähe und dickflüssig.

Die Analysen von de Jongh ergaben folgendes Resultat:

	Hellblank.	Braunblank.	Braun.
Oelsäure (nebst Gaduin und zwei andern Körpern)	74,03300	71,75700	69,78500
Margarinsäure . . .	11,75700	15,42100	16,44500
Glycerin	10,17700	9,07300	9,71100
Butterfäure	0,07436	—	0,15875
Essigsäure	0,04571	—	0,12506
Fellinsäure und Cholinsäure mit etwas Mar-			

	Hellblank.	Braunblank.	Braun.
garin, Olein und Bilifulvin	0,04300	0,06200	0,29900
Bilifulvin, Billifellinsäure und zwei eigenthümliche Substanzen	0,26800	0,44500	0,87600
Eigenthümliche, in Alkohol von 30° lösliche Substanz	0,00600	0,01300	0,03800
Eigenthümliche, in Wasser und Alkohol und Aether unlösliche Substanzen	0,00100	0,00200	0,00500
Jod	0,03740	0,04060	0,02950
Chlor und Spuren von Brom	0,14880	0,15880	0,08400
Phosphorsäure . . .	0,09135	0,07890	0,05365
Schwefelsäure	0,07100	0,08595	0,01010
Phosphor	0,02125	0,01136	0,00754
Kalk	0,15150	0,16780	0,08170
Magnesia	0,00886	0,01230	0,00380
Natron	0,05540	0,06810	0,01790
Eisen	Spur	—	—
Verlust	3,00937	2,60319	2,26900
	100,00000	100,00000	100,00000

Wir finden also in dem braunen Thran Margarinsäure, die Gallenbestandtheile, Buttersäure, Essigsäure, so wie die sogenannten eigenthümlichen Substanzen vorherrschend, während die blanke Sorte gerade an diesen Körpern die ärmste ist, hingegen Oelsäure in größerer Menge besitzt und Glycerin sich ebenfalls in größeren Portionen vorfindet.

M. Brandes bestätigt das größere Auftreten der Oelsäure im hellblanken Leberthran und fand in demselben:

weiche grüne Harze	0,104
dunkle feste Harze	0,026
Gelatine	0,312
Oelsäure	111,833
Margarinsäure	20,625
Glycerin	16,832
färbende Stoffe	11,050

im braunen Leberthran hingegen:

weiche braune Harze	0,130
harte schwarze Harze	0,156
Gelatine	0,936
Oelsäure	95,000
Margarinsäure	8,000
Glycerin	18,000
färbende Stoffe	25,000.

Unzweifelhaft steht fest, daß von der guten Beschaffenheit und Reinheit des Thranes die Güte des fertigen Fabrikates abhängt. Gar oft werden mit dem Thran Fälschungen vorgenommen durch Zusätze von Harz, Oel und andern Fetten.

Böttger giebt ein Verfahren an, die Reinheit des Thranes auf etwa zugesetzte Harze zu prüfen, und fand, daß reiner hellblanker, wie braunblanker Berger Leberthran bei einer Temperatur von + 14° R. genau 15 Volumina reinsten Essigäthers von 0,890 spec. Gew. zu seiner vollkommenen Lösung bedarf, hingegen absichtlich mit Kolophonium versetzter Essigäther ein weit größeres Lösungsvermögen für Leberthran zeigte. Will man demzufolge Thran auf Harzzusätze probiren, so nimmt man ein ca. ½ Zoll weites, 1 Fuß langes Glasrohr, füllt dasselbe mit ¼ Cubikzoll des zu prüfenden Thranes und setzt allmählich unter Umschütteln 15 gleiche Raumtheile reinen Essigäthers von 0,890 spec. Gew. hinzu, bei einer Temperatur von + 14° R. Bei dem

reinen Thran erscheint das Ganze erst nach obigem Zusatz ungetrübt und wasserklar, während der Harzgehalt im Thran um so größer ist, je geringere Mengen Essigäther nöthig, um jenes Resultat zu erreichen. Welchen Grad diese Thranverfälschung erreichen kann, geht daraus hervor, daß 100 Pfd. Harz sich bequem unter 300 Pfund hellblanken Leberthran mischen lassen, ohne daß das bloße Ansehen des so verfälschten Thranes dies erkennen läßt. Andere Zusätze lassen sich durch Schwefeläther ermitteln. Man mischt nämlich in einem Gläschen 1 Theil des zu untersuchenden Thranes mit 2 Theilen Schwefeläther; hierin löst sich der reine Thran vollständig auf, während alle übrigen Fettstoffe als Rückstand ungelöst bleiben.

Nach Davidson soll der mit Lein- oder Hanföl verfälschte Thran daran zu erkennen sein, daß, wenn man den zu untersuchenden Thran mit seinem gleichen Volumen Alkohol von 0,815 spec. Gew. vermischt, sich derselbe braun färbt.

Nach Calvert soll 1 Volumen Aetznatronlösung von 1,34 spec. Gew., mit 5 Vol. Thran zum Kochen erwärmt, diesen roth färben, mit Hanföl eine braune, starre, mit Leinöl aber eine gelbbraune, flüssige Seife bilden.

Schwefelsäure von 1,475 spec. Gew. im Verhältniß von 6 Vol. zu 5 Vol. Thran gemischt, färben diesen roth, die beiden genannten Oele aber grün, so daß selbst eine Beimischung von 10% noch erkannt wird.

Liegt es im Interesse des Sämischgarleder-Bereiters, Thran möglichst rein zu haben, zieht er es vor, verfälschte oder geringe Thransorten vor ihrer Verwendung zu reinigen, so stehen demselben folgende Mittel zu Gebote. Er filtrire den Thran durch Kohlenpulver und setze geringe Quantitäten Kupfervitriol und Salz, stark mit Wasser verdünnt, unter stetem Umrühren zu. Dann filtrire er nochmals und wird

nun einen klaren, von Schmutz, Schleim und Geruch freien Thran erhalten.

Ein noch besseres Resultat soll sich ergeben, wenn man den Thran überdestillirt. Zu je 4 Quart Thran kommt 1 Unze Salmiak und 1 Kanne Terpentingeist; das übergehende Destillat soll dann ganz vorzügliche Eigenschaften besitzen. Siehe Ztg. f. Lederfabrikation u. s. w.

Die Encyclopédie-Roret führt eine Thran-Composition auf, nach welcher ebenso günstige Resultate erzielt werden sollen, als mit dem besten hellblanken Berger Leberthran. Man reinigt Rüböl und Pferdefett mit Schwefelsäure und kocht dann Beides zu gleichen Theilen unter Zusatz von Thran 24 Stunden; der Ruhe überlassen, soll das so gewonnene überstehende Fett sich durch Reinheit auszeichnen und im Gebrauch gut bewähren.

Nach Davidson dient zum Reinigen des Thranes folgendes Verfahren:

Um erst den darin enthaltenen Schleim auszuscheiden, wird derselbe mit Lohbrühe behandelt, dann nach dem Absetzen des trüben, zu Flocken geronnenen Schleimes dem Thran eine klare Lösung unterchlorigsauren Kalkes, deren Gehalt an letzterem 1% des festen Bleichsalzes entspricht, gegeben. Nochmaliges Absetzenlassen der kalkhaltigen Masse, Abziehen des Fettes von derselben und endliches vollständiges Entfernen des etwa zurückgebliebenen Kalksalzes durch sehr verdünnte Schwefelsäure soll ein ganz klares, wenig riechendes, sehr fettes Oel ergeben.

Andere noch complicirtere Verfahren, den Thran zu reinigen, wollen wir nicht angeben; es wird für den Sämischgarleder-Bereiter stets das Vortheilhafteste sein, sich von vorn herein unverfälschten hellblanken Berger Leberthran zu verschaffen; er erspart hierdurch jedenfalls Geld, Zeit und Mühe.

Der bei der Sämischgarleder-Bereitung der Haut ge-

gebene Thran erleidet durch die bekannten Vorgänge eine Umsetzung, und die Produkte seiner höheren Oxydation lagern sich dabei auf die groben Fasern des elastischen Gewebes der eigentlichen Lederhaut ab, umhüllen dieselbe, sie gleichzeitig färbend. Alles übrige, in der Haut verbleibende Fett soll aus derselben entfernt werden, und hierzu bedient man sich der Soda oder Pottasche, also entweder des einfach kohlensauren Natrons oder des kohlensauren Kalis. Die Natur, wie die Zusammensetzung dieser Stoffe haben wir bereits früher kennen gelernt; in stark verdünnter, lauwarmer, wässeriger Lösung der Haut gegeben, entziehen sie derselben das durch Oxydation nicht anhaftende Fett und scheiden solches in Form einer Emulsion aus.

Daß diese halbverseifte Masse dann von Neuem gekocht, das daraus gewonnene Fett als Degras den Zurichtereien zuwandert, um gegerbte Leder weiter zuzurichten und einzuölen, mag als der Sache nahestehend erwähnt sein.

Gedrängtes Verzeichniß der besprochenen Stoffe.

Seite

Das Wasser 239
Chemisch-reines Wasser 240
Wasserhyperoxyd 241
Meer- und Mineralwasser 243
Quellwasser 245
Flußwasser 246
Reinigen des Wassers 247
Stoffe zum Erweichen der Haut 251
Alkalien und alkalische Erden 252
Ammoniak-Verbindungen 253
Kali-Verbindungen 254
Natron-Verbindungen 256
Stoffe zum Conserviren der Haut 257
Das Salzen der rohen Haut 258
Bewahren der rohen Haut gegen rasch vordringende Fäulniß 262
Anorganische Stoffe, welche das Enthaaren der rohen Haut ermöglichen 263
Aetzkalk 264
Schwefelwasserstoff-Schwefelcalcium 266
Schwefelarsenik-Schwefelcalcium 268
Crystallisirtes Schwefelnatrium 269
Stoffe, welche ein Auswaschen des Kalks aus der reinzumachenden Blöße erleichtern und fördern helfen 270
Reines, klares Wasser — warmes Wasser 270
Sumpf 270
Kleie- und Mehlkleisterbeizen 271
Zuckerlösung 272
Taubenmist und Hundekoth 272
Blutpulver 273

Seite

Chlorwasserstoffsäure 274
Seifenbrühe 275
Organische Stoffe, deren der Gerber zum Enthaaren der rohen Haut bedarf 275
Enthaaren durch den Prozeß des Schwitzens 277
Enthaaren in Salzlake 279
Enthaaren in gährenden Proteïnstoffen 280
Stoffe, welche den Schwellprozeß der Sohlleder hervorrufen . . . 282
In Gährung begriffene tannin- und proteïnhaltige Substanzen 283
Die Produkte derselben 285
Schimmelbildung 286
Junge Eichenrinde — gute Saure-Lohe 287
Zusammensetzung der zum Schwellen der Sohlleder benutzten tannin- und proteïnhaltigen Brühen 291
Desgleichen für Oberleder bestimmte tannin- und proteïnhaltige Brühen 294
Desgleichen für Brandsohlleder bestimmte tannin- und proteïnhaltige Brühen 296
Desgleichen für Saffiane und Maroquine bestimmte tannin- und proteïnhaltige Brühen 299
Stoffe, welche das Schwellen der zu Sohlleder bestimmten Haut auf künstlichem Wege bewerkstelligen 301
Butterfäure 302
Schweller 303
Zuckerlösung 305
Essigsprit und Holzessig 306
Mineralsäuren 307
Chlorwasserstoffsäuren 308
Begriff der Bezeichnung „Gerbstoffe“ 309
Gerbstoffe, welche durch Einwirkung auf die Eiweißkörper und auf die leimgebende Substanz an der rohen Haut den Prozeß des Gerbens vollziehen 310
Tannin- und proteïnhaltige Vegetabilien 310
Gerbsäure 311
Pathologische und physiologische Gerbsäure 316
Gallussäure 317
Krystallinischer Gerbstoff 321
Vergleichende Analysen verschiedener Eichenrinde auf ihren Gerbsäure-Gehalt 323
Prüfung des Gerbsäure-Gehaltes tanninhaltiger Auszüge nach dem specifischen Gewicht 325

Seite

Anleitung zur Bestimmung des Gerbstoffgehaltes tannin- und proteïnhaltiger Substanz:
nach G. Müller 329
„ Dr. Th. Hartig 338
„ Prof. Franz Schulz 340
„ Karl Hammer 341
„ Dr. R. Handtke 347
„ Moritz Mittenzwey 352
„ Gerland 358
„ Dr. Hugo Fleck 359
„ Commaille 374

Zur Bestimmung der Gerbsäure in gerbsäurehaltigen Materialien von Dr. W. Hallwachs. Vergleichende Versuche der Methoden von Fehling, Müller, Monier, Löwenthal, Hammer, Fleck, Mittenzwey, Handtke und Gerland 378

Ueber die Bestimmung der Gerbsäure von Fr. Gauche. Vergleichende Versuche der Methoden von Löwenthal, Fehling, Handtke, Hammer, Persoz, Gerland 393

Grund der abweichenden Resultate dieser verschiedenen Bestimmungsmethoden 409
Das Einernten tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien 411
Das Aufbewahren derselben 412
Das Zerkleinern derselben 413

Verlust an Gerbsäure während des Gerbeprozesses 415

Auslauge-Methoden tannin- und proteïnhaltiger Vegetabilien . . 417
Auf kaltem Wege — auf warmem Wege 418
Methode durch Deplaciren 419
Methode nach Allen und Warren 420
Methode nach James W. Jones 421
Durch Abkochung 421
Durch erhöhten Dampfdruck und unter Absperrung der atmosphärischen Luft nach Lipowitz . . 421

Zusammenstellung der gefundenen Resultate der eben angegebenen Auslauge-Methoden in Zahlen ausgedrückt . . . . . 422—423

Die in der Praxis bestbewährteste Auslauge-Methode 422

Käufliche stark eingedickte oder bis zur Consistenz aufgetrocknete gerbsäurehaltige Extracte 422

Künstliche Gerbstoffe 424

Gerbstoffe, welche durch die Vorgänge des Gerbeprozesses nur die Eiweißkörper mit Ausschluß der Möglichkeit gleichen Einwirkens auf die leimgebende Substanz chemisch umwandeln 425

Seite

Thonerde-Verbindungen 425
Kochsalz 428
Hierzu nicht zu zählende Bestandtheile der sogenannten Nahrung:
Eigelb 430
Gehirn der Thiere 430
Mehl 431
Kleber 431
Salze der Metalloxyde $M_2 O_3$ 432
Seifen der Erden und Schwermetalle 433
Carbolsäure 434
Feste und flüssige Fette des Thierreiches 434
Birkentheeröl 436
Die gemeinschaftliche Fähigkeit dieser so verschiedenen Gerbstoffe . 437
Stoffe, welche durch mechanisches Ueberziehen einzelner Hautgebilde mit den Produkten ihrer Oxydation die rohe Haut in Leder überführen 438
Thran 438
Analyse seiner Bestandtheile 439
Prüfung des Thranes auf seine Güte 441
Reinigung des Thranes 442
Thrancomposition 443
Degras 444

Druck von W. Bixenstein in Berlin.

Heilkunde-Verlag von Theobald Grieben in Berlin.

Alcott, W. A., Dr., Die physische Lebenskunst; Anweisungen zur Verhütung von Krankheiten und zur Verlängerung des menschlichen Lebens. 3. Auflage. Mit Abbild. 2 ℳ., geb. 3 ℳ.

Champagner, F., Naturgemäße Behandlung und Heilung der Krankheiten des Menschen. 3 ℳ, geb. 4 ℳ

Frank, J. P., Dr., Der einzig sichere Wegweiser zur Hülfe für Kranke. 50 ₰.

Froelich, A., Gesundheitsbuch; einfachste, natürlichste und bewährteste Mittel zur Abwehr und Heilung der Krankheiten. 4. Auflage. 1 ℳ 50 ₰, geb. 2 ℳ.

Hahn, Th., Praktisches Handbuch der naturgemäßen Heil- und Lebensweise. 4. Auflage. 4 ℳ, geb. 5 ℳ

Hermann, J., Dr., Gesundheitslehre des physischen, geistigen und socialen Lebens. 3 ℳ, geb. 4 M.

Das höchste Gut, Gesundheits-Bibliothek für Familie und Haus. 6 Bände (250 Bogen gr. 8.) à 6 ℳ, geb. à 7 ℳ Auch in 48 Lieferungen à 75 ₰.

Horsell, W., Dr., Das Buch der Gesundheit. Volksthümliche Belehrung. 2. Auflage. 1 ℳ 50 ₰, geb. 2 ℳ

Kubiczek, F. W., Populäre Gesundheitslehre; Beitrag zur naturgemäßen Lebens- und Heilweise. 3. Auflage. 1 ℳ 80 ₰. — Studien über Gesundheit und Krankheit für Haus und Familie. 2 ℳ. — Studien über Wasser- und Naturheilkunde. 1 ℳ 80 ₰.

Lange, G. C. F., Ueber innere und äußere Wasseranwendung in gesunden und kranken Tagen. 2. Auflage. 1 ℳ

Loh, A., Dr., Lehrbuch der praktischen Naturheilkunde nach Steinbacher's combinirtem Heilsystem. 2. Auflage. 2 ℳ 50 ₰, geb. 3 ℳ

Reich, Ed., Dr., Pathologie der Bevölkerung; Studien über menschliche Gebrechen. 6 ℳ, geb. 7 ℳ

Schuster, G., Die Natur heilt! Guter Rath für Gesunde und Kranke. 2. Auflage. 2 ℳ, geb. 3 ℳ

Sunderland, Laroy, Das Buch der Gesundheit für das Volk. 2. Auflage. 50 ₰.

Walther, H., Gesundheit und Vervollkommnung des Menschen durch die Kenntniß einfacher Naturgesetze. 1 ℳ 50 ₰.

Wilson, Dr., Der kranke Mensch oder Ursache und Heilung der Krankheiten. Vollständiger Familien-Rathgeber. 1 ℳ

Alcott, W. A., Dr., Das Haus, in dem ich wohne; Bauart und Verrichtungen des menschlichen Körpers. 1 ℳ. — Die junge Hausfrau; Nahrung und Küche. 1 ℳ 50 ₰, geb. 2 ℳ. — Die junge Mutter; Behandlung der Kinder und ihre Erziehung zur physischen und sittlichen Gesundheit. 2. Aufl. 1 ℳ 50 ₰, geb. 2 ℳ

Collins, M., Prof., Die schmerzlose Entbindung. 1 ℳ

Fowler, Lydia, Dr., Der Liebling des Hauses (das Kind) und seine Erhaltung. 1 ℳ

Fowler, O. S., Dr., Die Mutterschaft, das Tragen und Stillen der Kinder. 2. Auflage. Mit Abbild. 2 ℳ, geb. 3 ℳ

Shew, J., Dr., Die Wasserkur bei Schwangerschaft, Geburt und Wochenbett. 1 ℳ

Abl, F., Dr., Milch, Butter, Käse, Hülsenfrüchte. 2. Auflage. 75 ₰.

Alcott, W. A., Dr., Thee und Kaffee in ihren Wirkungen auf das menschliche System. 2. Auflage. 75 ₰.

Burns, Die Nahrung wie sie sein muß. 50 ₰.
Cocchi, A., Dr., Die Pythagoräische Lebensweise. 75 ₰.
Gibbons, H., Dr., Der Tabak und seine Wirkungen. 50 ₰.
Lundahl, B., Tabak ist Gift! Einfluß des Tabaks auf den menschlichen Organismus. 3. Auflage. 50 ₰.
Trall, R. T., Prof., Der Alkohol und seine Verbannung aus unserm Arzneischatze. 1 ℳ 20 ₰. — Der Alkohol als Medizin. 75 ₰. — Wasser, Bier, Wein oder Branntwein, was soll ich trinken? 2. Aufl. 75 ₰.
Dock, W., Dr., Die sittliche und gesundheitliche Bedeutung des Vegetarianismus. 1 ℳ 20 ₰. — Naturgemäße Heil- und Lebensweise. 40 ₰.
Gammage, R. G., Das blutlose Zeitalter; wohlgemeinter Rath. 75 ₰.
Graham, S., Prof. Dr., Früchte und Vegetabilien. Wie beginnt man eine vegetarianische Lebensweise? 75 ₰.
Hahn, Th., Grundzüge der naturgemäßen Heil- und Lebensweise. 2. Auflage. 2 ℳ — Die Ritter vom Fleische, Briefe über die Ernährungsfrage. 1 ℳ 20 ₰. — Der Vegetarianismus als Heilprincip zur Lösung der socialen Frage. 2. Auflage. 60 ₰.
Henschke, G., Die Pflanzenkost; ihre Begründung nebst Anleitung zum praktischen Gebrauch. 50 ₰.
Horsell, W., Dr., Unser tägliches Brot oder der Werth des Brotes aus ungebeuteltem Mehle. 2. Auflage. 75 ₰.
Baßler, G., Grahambrot (Weizenschrotbrot) und dessen hoher Werth als Heil- und Nährmittel. 50 ₰.
Horsell, W., Dr., und Trall, R. T., Prof., Die diätetische Frage. 2. Auflage. 75 ₰.
Kroll, P., Vegetarianische und sociale Fragen. 1 ℳ
Kubiczek, F. W., Das Grahambrot (Weizenschrotbrot) und seine nährenden und heilsamen Wirkungen. 2. Auflage. 1 ℳ 80 ₰. — Meditationen eines Vegetarianers. 60 ₰.
Lees, Dr., Die Ernährung des Menschen. 2. Auflage. 75 ₰.
Weilshäuser, E., Vegetarianisches Kochbuch. 337 Recepte. 1 ℳ
Rikli, A., Süddeutsches Vegetarianer-Kochbuch. 2 ℳ 25 ₰, geb. 3 ℳ
Schlickeysen, G., Die naturgemäße Lebensweise. 50 ₰. — Obst und Brot; eine wissenschaftliche Diätetik. Mit Abbild. 2. Auflage. 1 ℳ 50 ₰, geb. 2 ℳ.
Scholefield, J., Der Mensch — kein Raubthier. 2. Auflage. 75 ₰.
Smith, J., Früchte und Mehlstoffe, die eigentliche Nahrung des Menschen. 1 ℳ 50 ₰.
Der Vegetarianer, herausgegeben von Th. Hahn. I. II. à 2 ℳ
Was ist der Vegetarianismus? 2. Auflage. 75 ₰.
Dock, W., Dr., Die Beschaffenheit der Haut, ihre Pflege in gesunden und kranken Tagen. 40 ₰.
Faller, S., Dr., Medizin oder Wasser bei Wunden und Verletzungen? 2. Auflage. 1 ℳ 50 ₰.
Franke, J. H., Die Krankheiten der Brustorgane, des Halses und der Luftwege; gründliche Heilung. 2. Auflage. 75 ₰. — Gicht, Rheumatismus und ähnliche Krankheitszustände; gründliche Heilung. 2. Auflage. 75 ₰. — Der kranke Magen und die schlechte Verdauung als die Grundursachen vieler Krankheiten und deren gründliche Heilung. 2. Auflage. 75 ₰.
Hahn, Th., Die Menschenpocken (Blattern), Impfung und Impfzwang. 60 ₰.
Hennemann, H., Dr., Die Menschenpocken oder Blattern; Verhütung und sichere Heilung. 40 ₰.

Horsell, W., Dr., Der einzig sichere Schutz gegen Cholera und die einzige Kurmethode. 2. Auflage. 75 ₰.

Katz, J., Dr., Wie erhält man seine Sehkraft? Die Krankheiten und Fehler des Auges allgemein faßlich dargestellt. 3. Auflage. Mit 29 Abbild. 2 ℳ, geb. 2 ℳ 50 ₰.

Kubiczek, F. W., Heilung der Fettsucht, der Fettleibigkeit und Gicht. 2 ℳ — Heilung der Frauenkrankheiten; Folgen der Jugendsünden, Nervenschwäche, Hysterie, Bleichsucht, Unfruchtbarkeit ꝛc. 4 ℳ, geb. 5 ℳ. — Die Hämorrhoiden und der chronische Magenkatarrh; radikale Heilung. 2. Auflage. 1 ℳ 80 ₰. — Heilung chronischer Nervenkrankheiten (Gehirnkrankheiten, Kopfschmerz, Schlaflosigkeit, Lähmungen, Geisteskrankheiten, Rückenmarksleiden, Impotenz ꝛc.). 2 ℳ

Küster, C. L., Rückenmarksleiden und deren Dependenzen: gestörte Verdauung, Magenleiden, Hämorrhoiden, Rheumatismus ꝛc. 2. Auflage. 1 ℳ 50 ₰; Secreta dazu 50 ₰.

Sanderson, W., Dr., Verhütung und Heilung der Lungenschwindsucht, des Asthma, Rheumatismus ꝛc. 4. Auflage. 1 ℳ

Lambe, Dr., Die Würgengel der Menschheit, oder Schwindsucht, Scrofeln, Krebs, Asthma und andere chronische Krankheiten unter naturgemäßer Behandlung. 2 ℳ.

Meltzer, H. A., Die richtige Behandlung der Kinderkrankheiten, überhaupt aller entzündlichen Krankheiten. 2. Auflage. 1 ℳ 20 ₰. — So heilt man chronische Krankheiten, ohne Medizin und ohne Aerzte. 50 ₰.

Schilling, J. A., Dr., Militär-Krankheiten. Heilung mittelst des Loh-Steinbacher'schen Heilsystems. 1 ℳ

Shew, J., Dr., Die Cholera, Ursachen und Heilung. 50 ₰.

Trall, R. T., Prof., Die Diphtheritis und deren naturgemäße Behandlung. 1 ℳ 50 ₰. — Gesundheit und Krankheiten der Frauen. 75 ₰. — Die Kehl- und Lungenkrankheiten. 75 ₰.

Wolff, J., Schnelle Heilung des Stotterns. 1 ℳ 20 ₰.

Alcott, W. A., Dr., Der junge Gatte, oder Pflichten des Mannes in der Ehe. 2 ℳ, geb. 2 ℳ 50 ₰. — Die junge Gattin, oder Pflichten des Weibes in der Ehe. 2 ℳ, geb. 2 ℳ 50 ₰.

Bisenz, D., Dr., Die geschwächte Manneskraft, Impotenz, deren Ursachen und Heilung. 11. Auflage. 3 ℳ, geb. 4 ℳ

Fowler, O. S., Dr., Liebessünden oder die Folgen unmäßiger Geschlechtsliebe und ihre Heilung. 1 ℳ

Graham, S., Prof. Dr., Eine Vorlesung für junge Männer über Keuschheit; Warnungs- und Belehrungsschrift. 4. Auflage. 1 ℳ 20 ₰.

Jackson, J. C., Dr., Die Krankheiten der Zeugungs-Organe; Entstehung und Heilung nach Grundsätzen der Naturheilkunde. 1 ℳ

Kubiczek, F. W., Neues Heilsystem für kranke, sieche und geschwächte Männer. 3. Auflage. 4 ℳ, geb. 5 ℳ — Die Pollutionen (Samenflüsse) und die Impotenz (Mannesschwäche) und deren Heilung. 2. Auflage. 4 ℳ, geb. 5 ℳ

Morant, G., Winke für Ehemänner; enthüllte Geheimnisse der männlichen Geburtshilfe. 2. Auflage. 75 ₰.

Schilling, J. A., Dr., Die Schwächezustände des männlichen Geschlechtes. Mit Krankengeschichten von Dr. A. Loh und Abbild. 2 ℳ, geb. 3 ℳ

Trall, R. T., Prof., Die einzig sichere Hülfe für kranke, sieche und geschwächte Männer. 75 ₰.

Collins, W. J., Bist du geimpft worden und welchen Schutz gewährt das Impfen? 75 ₰.